

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Estudios teóricos *ab initio* de impurezas
en cristales iónicos.

Estructura y espectroscopia de U^{3+} y
otros iones de elementos f en las
configuraciones f^n , $f^{n-1}d^1$ y $f^{n-1}s^1$ en
 Cs_2NaYCl_6

MEMORIA
que presenta para optar al grado de
Doctor en Química

FERNANDO RUIPÉREZ CILLÁN

Madrid, febrero de 2007

Agradecimientos

Quisiera agradecer en estas líneas a toda la gente que, de una forma u otra, ha estado presente durante el proceso de realización de esta tesis.

En primer lugar, agradecer a mis directores de tesis, Zoila y Luis, por darme la oportunidad de incorporarme a su grupo de investigación y por todo el esfuerzo que han realizado para que este trabajo pudiese llegar a buen término. Trabajar con vosotros ha significado aprender y disfrutar mucho. ¡Gracias!

A los compañeros de grupo que han estado conmigo estos años: Belén, José Luis, José, Ana y Goar. Belén, ha sido genial compartir despacho contigo todo este tiempo. Estoy seguro de que no podría haber tenido mejor compañera que tú. En el día a día, en los congresos, en la escritura de esta tesis, en definitiva, en todos los aspectos, me has ayudado mucho y además ha sido muy divertido. Espero que sigamos en contacto, no sólo por motivos científicos. José Luis, tu ayuda y apoyo ha sido fundamental desde el primer día hasta el último. A los dos, muchísimas gracias. José, el tiempo que estuviste con nosotros fue muy bueno; espero que volvamos a coincidir alguna vez más. Ana y Goar, ha sido muy corto el tiempo que he compartido con vosotros pero ha sido estupendo. También quiero incluir a mis compañeros de los cursos de doctorado Cristina, Helena y Cipri. Lo pasé genial con vosotros esas cuatro semanas en Gerona. Juanjo, Gloria, Lola, Israel y Dani, fue muy divertido coincidir en la escuela de Sicilia.

A los amigos y compañeros que he ido conociendo a lo largo del doctorado: Alberto, María Helena, Paco, Gema, Carmina. He pasado unos años estupendos con vosotros, compartiendo el día a día. Ivan, fricchetone, it was great meeting you in the REHE Conference. I had a lot of fun in Amsterdam and in Madrid with you, Joost and André. I hope we will meet again in another conference or anywhere in the world.

No puedo olvidarme de mis amigos de toda la vida, que han estado ahí siempre, unos antes y otros después, pero siempre presentes. Esta vez, y sin que sirva de precedentes, les voy a nombrar por sus nombres y no por sus mote: Alberto, Carola, Isa, Paula Sanz, Naia, David Carrero, Álvaro, Ana, Cris, David Valencia, Mónica, Dani, Ali, Paula Medina, Olga. Un agradecimiento muy especial a David Valencia por ser el mejor compañero de piso que haya podido tener. En estos tres años me he divertido y me he reído como nunca. Este agradecimiento también va para Cris. Habéis sido un gran apoyo en todo momento. Gracias amigos.

Por último, el más sincero agradecimiento a mi familia y en especial a mis padres, a quien en definitiva va dedicada esta tesis. Vuestra comprensión y, sobre todo, vuestro entusiasmo, ha sido mi principal punto de apoyo. Muchas gracias.

Índice general

1. Introducción General	1
1.1. Iones de elementos f en sólidos	1
1.2. Objetivos y organización de la tesis	2
I Métodos	5
2. Métodos de cálculo estructural y espectroscópico de elementos f en sólidos	7
2.1. Vías de aproximación al cálculo de la estructura electrónica de sólidos . . .	7
2.2. Métodos de <i>embedding</i>	9
2.3. Métodos de cálculo de la espectroscopia de elementos f en sólidos	10
3. Métodos de <i>embedding</i>: Potenciales Modelo <i>Ab Initio</i>, AIMP	13
3.1. Introducción	13
3.2. Métodos de Potenciales Modelo	14
3.3. Método AIMP de <i>core</i>	15
3.3.1. Representación de los operadores de <i>core</i>	16
3.3.2. Formulación relativista	17
3.4. Método AIMP de red	20
3.4.1. Teoría de Funciones de Grupo	20
3.4.2. Representación de los operadores de <i>embedding</i>	22
3.4.3. Potenciales de <i>embedding</i> para la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	24
3.5. Hamiltoniano AIMP relativista de <i>embedded cluster</i>	26
4. Métodos Multiconfiguracionales	29
4.1. Introducción	29
4.2. Función de onda y energía multiconfiguracionales	31
4.2.1. Operadores y elementos de matriz	31
4.2.2. Operadores exponenciales y transformaciones orbitales	33
4.3. Método del Campo Autoconsistente de Espacio Activo Completo (CASSCF)	35
4.3.1. Estados excitados: métodos CASSI y SA-CASSCF	36
4.4. Teoría de Perturbaciones Multiconfiguracional a Segundo Orden (CASPT2)	37
4.4.1. Teoría de perturbaciones	38
4.4.2. Teoría de perturbaciones multiconfiguracional	39
4.4.3. Método MS-CASPT2	41
5. Métodos Relativistas	43
5.1. Introducción	43
5.1.1. Transformaciones de Lorentz	44

5.2. Química cuántica relativista	45
5.2.1. Ecuación de Dirac para el electrón libre	46
5.2.2. Transformación de Foldy-Wouthuysen	48
5.2.3. Transformación de Douglas-Kroll	49
5.2.4. Hamiltonianos multielectrónicos	50
5.2.5. Hamiltonianos de Cowan-Griffin y Wood-Boring	51
II Resultados	53
6. Estados excitados $4f^{n-1}5d^1$ de iones lantánidos trivalentes dopados en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	54
6.1. Introducción	54
6.2. Detalles de los cálculos	56
6.3. Iones libres Ln^{3+}	59
6.4. Iones Ln^{3+} dopados en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	61
6.5. Conclusiones	73
7. El ión U^{3+} en el vacío y en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Estados de las configuraciones $5f^3$, $5f^26d^1$ y $5f^27s^1$	75
7.1. Introducción	75
7.2. Detalles de los cálculos	76
7.3. El ión libre U^{3+}	78
7.4. El ión U^{3+} dopado en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	83
7.4.1. Estructura electrónica de la configuración $5f^3$	86
7.4.2. Estructura electrónica de las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$	93
7.4.3. Espectro de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$	100
7.5. Conclusiones	106
8. Impurezas en cristales iónicos a alta presión. Efectos en la estructura y espectroscopia de los sistemas $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$	108
8.1. Introducción	108
8.2. Método y detalles de los cálculos	110
8.3. Efectos de alta presión hidrostática en las transiciones $4f \rightarrow 4f$ y $4f \rightarrow 5d$ de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$	111
8.4. Efectos de alta presión hidrostática en las transiciones $5f \rightarrow 5f$, $5f \rightarrow 6d$ y $5f \rightarrow 7s$ de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$	116
8.4.1. Efecto de la presión en el espectro de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$	124
8.5. Comparación entre $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$	126
8.6. Conclusiones	127
9. Análisis quimicocuántico de la formación de excitones localizados en impurezas de actínidos en sólidos	129
9.1. Introducción	129
9.2. La configuración $5f^27s^1$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{U}^{3+}$	131
9.3. Las configuraciones $7s^1$ y $6d(e_g)^1$ de Th^{3+} en cloruros y fluoruros	132
9.3.1. Análisis CSOV	135
9.4. Conclusiones	142
9.4.1. Excitón $7s^1$	143
9.4.2. Excitón $6d(e_g)^1$	144

10. Conclusiones	146
III Apéndices	148
A. El método LS-CASPT2	149
IV Bibliografía	151
V Material suplementario	160
Tablas	161
General introduction	208
Introduction and conclusions of the chapters	211
Chapter 6: $4f^{n-1}5d^1$ excited states of trivalent lanthanide ions doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	211
Chapter 7: U^{3+} as a free ion and doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. $5f^3$, $5f^26d^1$ and $5f^37s^1$ manifolds	215
Chapter 8: Impurities in ionic crystals under high pressure. Effects on structure and spectroscopy of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$	218
Chapter 9: Quantum chemical study of the formation of impurity-trapped excitons in actinides doped in solids	221
General conclusions	225
Publicaciones	227

Tablas

6.1.	Equivalencia entre las representaciones irreducibles del grupo D_{2h} y el grupo O_h	57
6.2.	Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ en iones libres, Ln^{3+} . Los valores experimentales son promedios de Landé de los datos obtenidos en la citada referencia. Energías en cm^{-1}	59
6.3.	Cuarto potencial de ionización calculado como $E(\text{Ln}^{4+}) - E(\text{Ln}^{3+})$ a niveles SA-CASSCF y MS-CASPT2, excepto para Ce^{3+} , calculado a nivel Hartree-Fock y MBPT2. ^a Cálculos ACPF de X. Cao and M. Dolg, Chem. Phys. Lett, 349 , 489 (2001), incluyendo funciones g . Resultados en eV.	60
6.4.	Constantes espectroscópicas de los estados $4f^n$ y $4f^{n-1}5d^1$ para $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Cálculos a nivel CASSCF($4f, 5d, 6s$). Distancias en Å, frecuencias vibracionales y transiciones en cm^{-1}	63
6.5.	Constantes espectroscópicas de los estados $4f^n$ y $4f^{n-1}5d^1$ para $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Cálculos MS-CASPT2(Cl48, Ln(8+n)). Distancias en Å, frecuencias vibracionales y transiciones en cm^{-1} . *El comienzo del conjunto de estados correspondientes a la configuración $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ en estos iones coincide en energía con un gran número de estados pertenecientes a la configuración $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, dando lugar a una mezcla importante entre ambas configuraciones.	65
6.6.	Desplazamiento de las longitudes de enlace de equilibrio en las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$ y $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1 \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$. Cálculos MS-CASPT2. Valores en Å.	66
6.7.	Transiciones mínimo a mínimo, T_e , absorciones y emisiones verticales (ΔE_{abs} , ΔE_{em}) y desplazamiento Stokes ($\Delta E_{abs} - \Delta E_{em}$). Resultados de cálculos MS-CASPT2. Valores en cm^{-1}	70
6.8.	Diferencia de energía entre las transiciones $4f \rightarrow 5d$ de alto espín (AS) y bajo espín (BS), $E_{BS} - E_{AS}$. Valores en cm^{-1}	71
7.1.	Energías de los términos del ión libre correspondientes a la configuración $5f^3$. (a): SA($5f^3$)-CASSCF[$5f^3$]; (b) SA($5f^3$)-CASSCF[$5f, 6d, 7s$] ³ ; (c) SA($10 \times 5f^3 + 1 \times \text{otros}$)-CASSCF[$5f, 6d, 7s$] ³ ; (A), (B) y (C): MS($5f^3$)-CASPT2($5d6s6p5f$) basados en (a), (b) y (c), respectivamente. Todos los valores en cm^{-1}	79
7.2.	Niveles de energía de la configuración $5f^3$ para el ión U^{3+} libre, relativas a $^4I_{9/2}$. ^a Valores extrapolados a partir de datos espectroscópicos de U^{3+} en LaCl_3 . Valores en cm^{-1}	80
7.3.	Energías en cm^{-1} y porcentajes de términos atómicos en los niveles de la configuración $5f^3$ en el ión U^{3+} libre. Energías relativas al estado fundamental $5f^3$ ($^4I_{9/2}$). Cálculos CGWB-AIMP.	81

- 7.4. Valores experimentales de los niveles $5f^3$, en cm^{-1} . ^aBaricentros de los niveles debido al campo cristalino en K_2LaCl_5 , K_2LaBr_5 y K_2LaI_5 (H. P. Andres, *et al*, Phys. Rev. B **54** 3830 (1996)). 83
- 7.5. Constantes espectrocópicas de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} . Se muestran las distancias de equilibrio y frecuencias vibracionales medias, y los rangos de energía de las configuraciones. Cálculos SA-CASSCF. 85
- 7.6. Constantes espectrocópicas de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} . Se muestran las distancias de equilibrio y frecuencias vibracionales medias, y los rangos de energía de las configuraciones. Cálculos MS-CASPT2. 86
- 7.7. Espectro $f - f$ resultante de los cálculos espín-órbita con el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} . ^aValores experimentales (Karbowski *et al*. J. Chem. Phys, **108**, 10181 (1998) y comunicación privada). 87
- 7.8. Análisis de las funciones de onda espín-órbita en términos de las funciones independientes del espín correspondientes a los estados de la configuración $5f^3$ en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Sólo se muestran las contribuciones mayores de 1 %. Energías en cm^{-1} 90
- 7.9. Espectro $f - d$ resultante de los cálculos espín-órbita con el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$), transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} desde el estado fundamental $5f^3 - 1\Gamma_{8u}$ y fuerza del oscilador (f). ^a Valores experimentales tomados de Karbowski *et al*, J. Chem. Phys. **108**, 10181 (1998). *Pertenece a $5f^2$ (distinto de 3H_4) $6d(t_{2g})^1$ 94
- 7.10. Constantes espectroscópicas de estados seleccionados correspondientes a las configuraciones $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$), y transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} desde el estado fundamental $5f^3 - 1\Gamma_{8u}$ 95
- 7.11. Análisis de las funciones de onda espín-órbita en términos de las funciones independientes del espín correspondientes a los estados de las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$, en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Sólo se muestran las contribuciones mayores de 5 %. Energías en cm^{-1} con respecto al estado fundamental $5f^3 - 1\Gamma_{8u}$ 96
- 8.1. Efectos de la presión en las superficies de energía potencial de los estados $4f^1$ y $5d^1$. Distancias en Å, frecuencias vibracionales y energías en cm^{-1} . Cálculos SA-CASSCF. 112
- 8.2. Efectos de la presión en las superficies de energía potencial de los estados $4f^1$ y $5d^1$. Distancias en Å, frecuencias vibracionales y energías en cm^{-1} . Cálculos MS-CASPT2. 113
- 8.3. Variación de las transiciones verticales con la presión. Valores en cm^{-1} . Cálculos MS-CASPT2. 115
- 8.4. Pendientes de las transiciones $4f \rightarrow 4f$, $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$, $4f \rightarrow 5d(e_g)$ y $5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$ al aplicar presión en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$. *Baricentro. Valores en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ 116

8.5.	Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ para diferentes valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . ^a Baricentro. *Estado fundamental. Cálculos SA-CASSCF.	117
8.6.	Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ para diferentes valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . *Baricentro. *Estado fundamental. Cálculos MS-CASPT2.	118
8.7.	Variación de las transiciones verticales con la presión. Valores en cm^{-1} . *Baricentro. *Estado fundamental. Cálculos MS-CASPT2.	120
8.8.	Pendientes de las transiciones $f \rightarrow f$, $f \rightarrow d(t_{2g})$, $f \rightarrow d(e_g)$, $f \rightarrow s$ y $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ con la presión en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. *Baricentro. Valores en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$	121
8.9.	Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ para diferentes valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . *Estado fundamental. Cálculos SO-CI.	122
8.10.	Pendientes de las distintas transiciones con la presión en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Valores en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$. Cálculos SO-CI.	123
8.11.	Constantes espectroscópicas y fuerzas de oscilador para los primeros 24 orígenes del espectro de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ a presiones $P = 13.2 \text{ kbar}$ y $P = 26 \text{ kbar}$. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales y transiciones mínimo a mínimo con respecto al estado fundamental $5f^3 - \Gamma_{8u}$ en cm^{-1} . Cálculos SO-CI.	124
8.12.	Comparación de las pendientes de las transiciones con la presión en Ce^{3+} y U^{3+} . *Baricentro. Valores en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$	126
9.1.	Constantes espectroscópicas de U^{3+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ y en Cs_2NaYF_6 . Distancias de equilibrio en Å, frecuencias de vibración y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos SA-CASSCF.	131
9.2.	Constantes espectroscópicas de Th^{3+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ y en Cs_2NaYF_6 . Distancias de equilibrio en Å, frecuencias de vibración y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos CASSCF.	132
9.3.	Constantes espectroscópicas de los <i>clusters</i> en vacío. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias de vibración y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos CASSCF.	133
9.4.	Análisis CSOV de las interacciones metal-ligando en el <i>cluster</i> $(\text{ThCl}_6)^{3-}$. $\Delta R_e = R_e(i) - R_e(5f^1)$. Todos los valores en Å. Cálculos CASSCF.	138
9.5.	Análisis CSOV de las interacciones metal-ligando en el <i>cluster</i> $(\text{ThF}_6)^{3-}$. $\Delta R_e = R_e(i) - R_e(5f^1)$. Todos los valores en Å. Cálculos CASSCF.	140
A.1.	Niveles de energía de la configuración $5f^3$ del ión libre U^{3+} , en cm^{-1} , relativos al nivel fundamental $^4I_{9/2}$. ^a Valores extrapolados a partir de datos espectroscópicos de U^{3+} en LaCl_3 , ^b cálculos realizados con el hamiltoniano espín-órbita Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP y ^c cálculos <i>all-electron</i> utilizando el hamiltoniano espín-órbita de Douglas-Kroll-Hess.	161
A.2.	Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ correspondientes a la configuración $5f^3$, para diferentes valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos SO-CI.	162

- A.3. Análisis de las funciones de onda espín-órbita en función de las funciones independientes del espín correspondientes a los estados de la configuración $5f^3$ en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ a presión atmosférica. Sólo se muestran las contribuciones mayores de 1 %. Energías en cm^{-1} 165
- A.4. Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ correspondientes a las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$ con respecto al estado fundamental $5f^3 - \Gamma_{8u}$, a distintos valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos SO-CI. 177
- A.5. Análisis de las funciones de onda espín-órbita en términos de las funciones independientes del espín correspondientes a los estados de las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$, en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ a presión atmosférica. Sólo se muestran las contribuciones mayores de 5 %. Energías en cm^{-1} con respecto al estado fundamental $5f^3 - 1\Gamma_{8u}$ 184

Figuras

3.1. Celda unidad de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopada con impurezas de lantánidos y actínidos.	24
6.1. Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ en iones libres trivalentes, calculadas a nivel SA-CASSCF (línea discontinua negra) y a nivel MS-CASPT2 (línea continua roja), incluyendo correlación dinámica.	61
6.2. Cuarto potencial de ionización experimental (línea roja) y calculado (línea negra y círculos). Potencial de ionización del orbital $5d$ calculado (línea negra, cuadrados). Cálculos MS-CASPT2.	62
6.3. Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$ y transiciones al baricentro, calculadas a nivel SA-CASSCF (línea discontinua) y a nivel MS-CASPT2 (línea continua).	67
6.4. Diferencias de energía entre los estados más bajos (alto espín) de las configuraciones $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$, calculadas a nivel MS-CASPT2.	67
6.5. Reducción de las energías de transición $4f \rightarrow 5d$ de los iones lantánidos cuando son introducidos en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Se muestran las transiciones tanto al baricentro, $4f^n 5d^1$, como al estado más bajo de las configuraciones $4f^n 5d(t_{2g})^1$. Cálculos MS-CASPT2.	68
6.6. Efectos de correlación dinámica en las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ de los iones lantánidos dopados en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ (línea roja) y en las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ de los iones lantánidos libres (línea discontinua negra). Efectos de correlación debidos a la presencia de los ligandos (línea discontinua azul).	69
6.7. Diferencias de energía entre las transiciones $4f \rightarrow 5d$ de alto espín (AS) y de bajo espín (BS), $E_{BS} - E_{AS}$, a nivel SA-CASSCF (línea discontinua negra) y a nivel MS-CASPT2 (línea continua roja).	72
6.8. Diferencias de energía entre los estados más bajos de alto y bajo espín de las configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ para iones libres (línea discontinua roja) y de las configuraciones $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ para los iones dopados en la elpasolita (línea continua negra). Cálculos MS-CASPT2.	72
7.1. Energías de los niveles y términos de la configuración $5f^3$. Izquierda: términos obtenidos mediante cálculos CGWB-AIMP referidos a 4I y desplazados 7212 cm^{-1} para hacer coincidir este término con el promedio Landé de los niveles dominantes 4I . Centro: niveles obtenidos en cálculos CGWB-AIMP referidos al estado fundamental $^4I_{9/2}$. Derecha: niveles estimados por Carnall y Crosswhite a partir de datos experimentales de U^{3+} dopado en sólidos. Valores en cm^{-1}	84
7.2. Superficie de energía potencial del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Cálculo MS-CASPT2	87

7.3.	Espectro de absorción experimental a 4.2 K, obtenido por M. Karbowiak <i>et al.</i> , J. Chem. Phys. 108 , 10181 (1998).	101
7.4.	Espectro de absorción $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ obtenido a partir de los resultados espín-órbita.	102
7.5.	Primera banda de absorción correspondiente al rango de energías entre 16500 y 18500 cm^{-1} .	103
7.6.	Segunda banda de absorción correspondiente al rango de energías entre 18000 y 20000 cm^{-1} .	103
7.7.	Tercera banda de absorción correspondiente al rango de energías entre 19800 y 21500 cm^{-1} .	104
7.8.	Cuarta banda de absorción correspondiente al rango de energías entre 21500 y 27000 cm^{-1} .	105
7.9.	Espectro de absorción experimental $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Las flechas indican los orígenes electrónicos asignados en la simulación <i>ab initio</i> .	105
8.1.	Efectos de la presión en las superficies de energía potencial de los estados $4f^1$ y $5d^1$. Las líneas continuas corresponden a una presión de 26 kbar, mientras que las líneas discontinuas corresponden a presión atmosférica. Cálculos MS-CASPT2.	114
8.2.	Efecto de la presión en las transiciones de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$. Líneas negras: transiciones $4f^1(^2A_{2u}) \rightarrow 4f^1(^2T_{1u})$ y $4f^1(^2A_{2u}) \rightarrow 4f^1(^2T_{2u})$. Línea roja: transición $4f^1(^2A_{2u}) \rightarrow 5d(t_{2g})^1(^2T_{2g})$. Línea azul: transición $4f^1(^2A_{2u}) \rightarrow 5d(e_g)^1(^2E_g)$.	115
8.3.	Efecto de la presión en las transiciones de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Líneas negras: transiciones $5f^3(^4T_{2u}) \rightarrow 5f^3(^4T_{1u})$ y $5f^3(^4T_{2u}) \rightarrow 5f^3(^1T_{2u})$. Líneas rojas: transiciones $5f^3(^4T_{2u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1(^4E_g)$ y $5f^3(^4T_{2u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1(^2E_g)$. Línea azul: transición $5f^3(^4T_{2u}) \rightarrow 5f^26d(e_g)^1(^8T_{2g})$. Línea morada: transición $5f^3(^4T_{2u}) \rightarrow 5f^27s^1(^{15}T_{1g})$. Cálculos MS-CASPT2.	121
8.4.	Efecto de la presión hidrostática en las transiciones $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^3(1\Gamma_{7u})$ (línea negra), $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1(1\Gamma_{8g})$ (línea roja), $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^26d(e_g)^1(62\Gamma_{7g})$ (línea azul) y $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^27s^1(129\Gamma_{8g})$ (línea morada). Cálculos SO-CI.	124
8.5.	Espectro de absorción de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ a distintas presiones. Línea negra: $P = 1\text{ bar}$; línea azul: $P = 13.2\text{ kbar}$ y línea roja: $P = 26\text{ kbar}$.	126
8.6.	Pendientes de las transiciones $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ y $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ en Ce^{3+} (líneas rojas) y en U^{3+} (líneas verdes).	127
9.1.	Superficie de energía potencial del <i>cluster</i> $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ en vacío. Cálculo CASSCF.	133
9.2.	Superficie de energía potencial del <i>cluster</i> $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en vacío. Cálculo CASSCF.	134
9.3.	Representación del orbital $7s$ en el estado $7s^1 - ^2A_{1g}$ del <i>cluster</i> $(\text{ThF}_6)^{3-}$.	135
9.4.	Representación de las distancias de equilibrio del <i>cluster</i> $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ para cada paso CSOV respecto al estado $5f^1$ calculadas como: $R_e(i) - R_e(5f^1)$. Triángulo azul sólido: estado $7s^1$ local; triángulo azul hueco: estado $7s^1$ excitón; círculo rojo sólido: estado $6d(e_g)^1$ local; círculo rojo hueco: estado $6d(e_g)^1$ excitón; cruz: baricentro $6d^1$; estrella: estado $6d(t_{2g})^1$.	141

- 9.5. Representación de las distancias de equilibrio del *cluster* $(\text{ThF}_6)^{3-}$ para cada paso CSOV respecto al estado $5f^1$ calculadas como: $R_e(i) - R_e(5f^1)$. Triángulo azul sólido y hueco: estados $7s^1$; círculo rojo sólido: estado $6d(e_g)^1$ local; círculo rojo hueco: estado $6d(e_g)^1$ excitón; cruz: baricentro $6d^1$; estrella: estado $6d(t_{2g})^1$ 141

Capítulo 1

Introducción General

1.1. Iones de elementos f en sólidos

Los elementos f generan un gran interés debido a la amplia gama de sus aplicaciones, que abarca desde la alta tecnología hasta la protección del medio ambiente. Elementos como los lantánidos y actínidos, incluidos como impurezas en redes cristalinas, dan lugar a distintas propiedades espectroscópicas en dichas redes, que no son observadas ni en el cristal perfecto ni en el ión libre.

El interés por sintetizar nuevos materiales sólidos capaces de producir emisión láser o fluorescencia de gran intensidad en la región espectral UV/VUV o de actuar como cortadores o dobladores de luz, ha impulsado el estudio experimental y teórico de los estados electrónicos $f^{n-1}d^1$ de impurezas de lantánidos y actínidos en cristales iónicos. La gama de aplicaciones tecnológicas asociadas a la estructura electrónica de estas impurezas es muy amplia, incluyendo materiales fosforescentes, de centelleo, tubos de rayos catódicos y láseres de estado sólido sintonizables.¹⁻⁴ También, la emisión de fotones en cascada característica de estos sistemas es interesante en el desarrollo de lámparas de fluorescencia basadas en descargas de xenón de onda corta, libres de mercurio y medioambientalmente seguras.⁵ La investigación de las propiedades espectroscópicas es muy importante para la separación y cuantificación de los distintos estados de oxidación o de la forma química de un elemento concreto, ya que determinan propiedades como la reactividad y la biodisponibilidad. Así, el conocimiento de estas propiedades es particularmente útil en elementos radiactivos como los actínidos, que presentan un alto riesgo medioambiental, lo que ha motivado un gran esfuerzo en el estudio experimental y teórico de estos sistemas.

En las pasadas décadas, los niveles de energía y las transiciones de las configuraciones $4f^n$ de lantánidos y $5f^n$ de actínidos en distintos sólidos, que dan lugar a bandas estrechas tanto de absorción como de emisión, han sido estudiadas y caracterizadas en términos de distintos modelos teóricos. Sin embargo, las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ y $5f^n \rightarrow 5f^{n-1}6d^1$ no han recibido tanta atención, en parte porque generalmente producen bandas en las regiones UV y VUV, haciéndolas experimentalmente poco accesibles, y por las dificultades de interpretación que presentan. Además, estas bandas son mucho más anchas que las $f^n \rightarrow f^n$. Esto es debido al acoplamiento del electrón en el orbital d con los fonones del cristal; este orbital está más extendido en el espacio que el orbital f , el cual presenta un carácter de *core* (interno) importante, sobre todo en los lantánidos, de modo que los electrones $4f$, por ejemplo, están apantallados por la capa llena $5s^25p^6$ y se

ven afectados por el campo de ligando débilmente, mientras que los electrones $5d$ están expuestos a interacciones covalentes con el cristal. De este modo, la espectroscopia que involucra exclusivamente a los estados f está razonablemente bien entendida debido al éxito de modelos como el de campo de ligandos, pero su extensión a las transiciones $f \rightarrow d$ no permite identificar ni asignar estados electrónicos, lo cual hace muy difícil la interpretación de las bandas observadas más allá de su caracterización como transiciones $f \rightarrow d$, y limita considerablemente la capacidad para extrapolar información de unos sistemas a otros. Además, poca o ninguna información puede obtenerse en relación con la estructura local del cristal en torno a la impureza en los estados $f^{n-1}d^1$ utilizando únicamente resultados de medidas experimentales, lo cual es una limitación severa, dado que las distancias de enlace en estos estados difieren notablemente de las del estado fundamental, y éstas, a su vez, pueden diferir de las distancias de enlace en el cristal perfecto. Este razonamiento lo podemos extender a los estados $f^{n-1}s^1$, cuyo estudio está dando lugar a la caracterización de estados conocidos como *excitones localizados*.⁶

Estos sistemas también presentan gran interés desde el punto de vista fundamental, ya que el conocimiento de la posición de los niveles $f^{n-1}d^1$ es muy importante, por ejemplo, en el cálculo de intensidades en procesos electrónicos como la dispersión Raman, donde estos estados actúan como estados intermedios. El conocimiento de la estructura de los defectos es relevante para entender procesos de decaimiento no radiativo y otros mecanismos de transferencia de energía que involucran acoplamientos con la red cristalina.

Por otro lado, los sólidos iónicos se encuentran entre los materiales más investigados desde los comienzos de la teoría cuántica. La razón puede encontrarse en la preponderancia en estos sistemas de la interacción de Coulomb y la posibilidad, descubierta por Born y colaboradores, de entender propiedades como la estabilidad y la energía de cohesión, en términos de potenciales interiónicos sencillos. Desde entonces, el interés en los cristales iónicos ha ido creciendo, alimentado entre otros motivos por la importancia de estos compuestos en ciencia de materiales y en geofísica.

Desde un punto de vista teórico, los sistemas formados por lantánidos y actínidos representan un reto debido a la alta degeneración de la capa f , formada por catorce espinorbitales, con lo que existen una gran cantidad de estados electrónicos posibles. Esta situación se complica debido a que la capa f parcialmente llena suele venir acompañada de otras capas abiertas s , p o d , de modo que el estudio *ab initio* en lantánidos y actínidos requiere considerar una capa de valencia formada por orbitales que están situados en zonas espaciales diferentes. Por tanto, el gran número de estados electrónicos hace que el estudio de la estructura electrónica sea muy complicado y sea necesario representar correctamente la correlación electrónica. Además, los efectos relativistas tienen una influencia muy importante en estos elementos y no deben ser eliminados, tanto los efectos escalares como el acoplamiento espín-órbita. Por último, los efectos del entorno cristalino y las interacciones entre éste y el defecto creado por la impureza de lantánido o actínido, también deben ser incluidos en el estudio de las propiedades locales que surgen en estos materiales por la presencia de dichas impurezas.

1.2. Objetivos y organización de la tesis

La dificultad que presenta el estudio de estados excitados en estos sistemas y su interés, tanto fundamental como aplicado, hace que los métodos de cálculo *ab initio* de la química

cuántica se presenten como una técnica apropiada para aportar información relevante en estos sistemas. Así, en esta tesis vamos a realizar un estudio quimicocuántico estructural y espectroscópico de lantánidos y actínidos tanto como iones libres como impurezas en cristales iónicos, que va a aportar datos teóricos fidedignos de propiedades asociadas a los estados fundamental y excitados de estas impurezas. La presente tesis está dividida en dos bloques generales: el primero corresponde a los métodos teóricos utilizados y en el segundo se exponen los resultados obtenidos.

El apartado de métodos teóricos está dividido en cuatro capítulos: en el primero de ellos se hace una aproximación a los distintos métodos utilizados en el estudio de elementos f en sólidos. A continuación se expone el método de *embedding* utilizado en esta tesis: el método de Potenciales Modelo *Ab Initio*, AIMP.⁷ Los siguientes dos capítulos están dedicados a métodos multiconfiguracionales y métodos relativistas. Los sistemas que se estudian en este trabajo demandan ciertas exigencias metodológicas, debido a sus características. Los efectos relativistas (ineludibles en elementos f), la correlación electrónica dinámica y la naturaleza mecanocuántica de la interacción entre el defecto puntual, constituido por la impureza y sus primeros vecinos, y el cristal que lo rodea, han de ser considerados con precisión. Así, los métodos multiconfiguracionales SA-CASSCF/MS-CASPT2, el método SO-CI para el acoplamiento espín-órbita, y el método del Potencial Modelo *Ab Initio*, que permite incorporar efectos relativistas y efectos de red mecanocuánticos, pueden aplicarse con éxito al estudio de la estructura electrónica de iones lantánidos y actínidos como impurezas en cristales iónicos.

En el apartado de resultados, en primer lugar se estudian los iones lantánidos trivalentes, de Ce^{3+} a Tb^{3+} , libres y como impurezas en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Es decir, es un estudio sistemático y general de la serie lantánida. Las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ en estos iones han sido estudiadas en muchos cristales, pero en cambio se han realizado medidas experimentales en pocos iones de esta serie. Por otro lado, los modelos empíricos utilizados para el análisis de los datos experimentales hacen uso de información estructural que no siempre está disponible en estados excitados. Por ello, con este trabajo se pretende dar valores teóricos *ab initio* de propiedades de estos iones, tanto en fase gas como impurezas en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Estos iones ocupan en el cristal un lugar de alta simetría, con un entorno de 6 Cl^- en coordinación octaédrica, lo que facilita los cálculos y las interpretaciones sin pérdida de generalidad. El estudio de la serie, de Ce a Gd, permite conocer la variación con la ocupación f , y ha sido incluido el Tb para obtener el salto que se produce tras el llenado de semicapa. Así, se ha pretendido obtener la dependencia con el número de electrones de capa abierta de la estructura de los defectos y de las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$.

En contraste con la serie lantánida, la espectroscopia de los iones actínidos trivalentes ha recibido bastante menos atención. Estos iones son más inestables que los lantánidos, pero además presentan una actividad redox muy importante, haciendo que, por ejemplo, el uranio presente especies químicamente estables en los estados de oxidación 2+, 3+, 4+, 5+ y 6+, en contraste con el predominante estado de oxidación 3+ que presentan los lantánidos. El siguiente apartado del trabajo corresponde al estudio espectroscópico de U^{3+} dopado en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, para lo cual será necesario incluir el acoplamiento espín-órbita. El estudio de las transiciones $5f^n \rightarrow 5f^{n-1}6d^1$ es más complicado que en el caso de los iones lantánidos debido a que la primera configuración excitada se encuentra a niveles de energía bastante bajos, por tanto la separación entre las configuraciones $5f^3$ y $5f^26d^1$ para el caso del U^{3+} es pequeña y depende del cristal en que se encuentre. En este apartado estudiaremos las transiciones $f \rightarrow f$, $f \rightarrow d$ y $f \rightarrow s$. Este estudio nos va a llevar a la investigación de estados denominados como *excitones localizados*, y para ello utilizaremos

el ión Th^{3+} debido a que su configuración f^1 simplifica mucho la interpretación de los resultados.

Como último objetivo de este trabajo, será el estudio de impurezas bajo presión hidrostática. Este estudio se presenta como una alternativa experimental para el análisis de las longitudes de enlace en el estado excitado, ya que éste exige una metodología extremadamente complicada y hasta ahora no se han realizado medidas de este tipo en lantánidos o actínidos. Para ello hemos elegido un ión lantánido, el Ce^{3+} , en el que analizaremos las variaciones en los estados electrónicos a un nivel en el que no incluiremos acoplamiento espín-órbita, y un ión actínido, el U^{3+} , en el que también analizaremos la espectroscopia, para lo cual incluiremos el acoplamiento espín-órbita.

Parte I

Métodos

En esta primera parte, que consta de cuatro capítulos, se van a exponer los distintos métodos teóricos utilizados en esta tesis:

- Presentación general de los distintos métodos utilizados en cálculos de estructura y espectroscopia de elementos f como impurezas en sólidos (capítulo 2).
- El método de Potenciales Modelo *ab initio*, AIMP, como método de *embedding* (capítulo 3).
- Los métodos multiconfiguracionales CASSCF y CASPT2 (capítulo 4).
- Exposición general de los métodos de la química cuántica relativista (capítulo 5).

Capítulo 2

Métodos de cálculo estructural y espectroscópico de elementos f en sólidos

2.1. Vías de aproximación al cálculo de la estructura electrónica de sólidos

La aplicación de la química cuántica al estado sólido ha sido un desafío para la comunidad científica y ha provocado un gran esfuerzo en la búsqueda de alternativas al problema computacional que supone el aumento de tamaño del sistema a estudiar. El estudio de la estructura electrónica y las propiedades de estos sistemas sólo puede ser abordado mediante la utilización de modelos que representan de manera más o menos adecuada el sistema real. La utilización de la simetría y el desarrollo de algoritmos eficientes ha hecho posible la realización de cálculos *ab initio* relativamente complejos en sistemas cristalinos perfectos. La denominación “modelo *ab initio*” pone de manifiesto que el sistema es una representación simplificada de la realidad, pero que el tratamiento quimicocuántico de dicho modelo se lleva a cabo empleando métodos *ab initio*.

Estos modelos son de dos tipos: los modelos periódicos y los modelos finitos, o de *cluster*. En general, podemos decir que los modelos periódicos se basan en la existencia de simetría traslacional en el sólido, de manera que se pueden estudiar propiedades que no tienen carácter local, sino que se fundamentan en la naturaleza del cristal como entidad macroscópica. Son propiedades estructurales que vienen determinadas por la estructura electrónica del estado fundamental, como la geometría, los coeficientes de compresibilidad, constantes elásticas, etc. Por otro lado, los modelos de *cluster* no se basan en el orden a largo alcance del sólido, con lo que también pueden aplicarse a sistemas amorfos. Estos modelos consisten en aislar una serie de átomos ignorando, en principio, el resto del sistema. Es decir, son apropiados para el estudio de propiedades locales. La ventaja que aportan es que utilizan los métodos de la química cuántica, por lo que se pueden estudiar tanto el estado electrónico fundamental como los excitados, siempre que tengan carácter local. El principal inconveniente es el efecto frontera que se genera al aislar un *cluster*. Esto ha llevado a desarrollar una serie de técnicas de *embedding* que pretenden incluir en el modelo finito el efecto del resto del cristal. Así, con los modelos finitos podemos estudiar las propiedades derivadas de los estados excitados, como son las propiedades espectroscópicas, pero

también podemos estudiar las superficies y su reactividad. Sin embargo, estas propiedades espectroscópicas son casi inabordables con los modelos periódicos ya que éstos usan métodos basados en funcionales de la densidad o en funciones de onda monoconfiguracionales y no son capaces de representar correctamente los estados excitados.

Centrándonos en modelos periódicos, existen varios métodos para el cálculo de estructura electrónica. En el método denominado *tight-binding*, desarrollado por Koster y Slater,⁸ se representa al cristal como un conjunto de átomos débilmente interaccionantes que se pueden describir por hamiltonianos de átomos aislados. Las soluciones de estos hamiltonianos describen bien los estados de menor energía del cristal, ya que los orbitales de *core* de los distintos átomos tienen un solapamiento muy pequeño. Sin embargo, para los electrones de valencia esto no es así y el hamiltoniano atómico debe ser ampliado con una corrección que recoja una parte del potencial periódico del cristal. Esta aproximación es útil en la descripción de bandas que surgen de capas *d* parcialmente llenas en metales de transición y también para la descripción de materiales aislantes.

La mayoría de los métodos basados en modelos periódicos utiliza las ondas planas como funciones de base, ya que no dependen de las posiciones de los átomos ni de su naturaleza. Estas funciones son adecuadas para representar zonas donde el potencial es casi constante, pero son ineficaces para describir la función cristalina en las inmediaciones de los núcleos. Para solventar este problema, Slater propuso el método de las ondas planas aumentadas.⁹ Otros métodos destacados son el método de Herring de ondas planas ortogonalizadas¹⁰ y el método de funciones de Green de Korringa, Kohn y Rostoker.^{11,12} Por otro lado, la aproximación de densidad local de espín (LDS),¹³ y la aproximación de intercambio estadístico de Slater¹⁴ también han sido ampliamente utilizadas.

En general, los problemas asociados a estos métodos se pueden resumir como una pérdida de periodicidad traslacional. Cuando el cristal pierde su periodicidad debido a un defecto o a una impureza, algunas propiedades estructurales se alteran y aparecen propiedades locales, como propiedades espectroscópicas y de enlace, asociadas a estados electrónicos localizados y que dependen de las interacciones entre el defecto y su entorno. Por tanto, estas interacciones son el objetivo principal del estudio teórico. Los primeros estudios de estados electrónicos de impurezas en cristales datan de los años 30.¹⁵

De nuevo, es posible abordar el problema planteado por esta pérdida de periodicidad desde el punto de vista de un modelo periódico o de un modelo de *cluster*. Los modelos periódicos usan métodos como el de las superceldas,¹⁶ que considera una celda no primitiva de mayor tamaño, de modo que el defecto se repite periódicamente, pero sin interacción entre defectos.¹⁷ Este método será tanto más aceptable cuanto menor sea la densidad de defectos. Pero como hemos visto, este método, como los métodos basados en modelos periódicos, en general no es adecuado para el tratamiento de estados excitados de los defectos. Otros métodos también basados en un modelo periódico son el método de cristal perturbado, desarrollado también por Koster y Slater,^{18,19} en el que se obtiene una función de Green para la región que contiene el defecto a partir de la función del cristal perfecto usando un operador de corrección y el método de espacio local, propuesto por Kirtman y colaboradores.^{20,21}

Desde el punto de vista de un modelo finito, los primeros cálculos cuánticos en estado sólido aparecen en los sesenta. En particular, el trabajo de Sugano y Shulman²² sentó las bases de la aproximación de *cluster*. Estos autores, teniendo en cuenta el carácter local de ciertas propiedades magnéticas y espectroscópicas, proponen restringir el método de combinación lineal de orbitales atómicos a un pequeño conjunto de átomos (el *cluster*) y

resolver las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan. Este modelo aproximado, en el que se ignoran las interacciones entre el *cluster* y la red, abre la puerta a la posibilidad de aplicar métodos quimicocuánticos habituales al estudio de propiedades locales de sólidos. Pero en seguida se puso de manifiesto la necesidad de resolver los problemas de frontera asociados al tamaño del *cluster*. Estos problemas se resuelven utilizando los denominados métodos de *embedding*, que detallamos a continuación.

2.2. Métodos de *embedding*

De forma paralela y más general al trabajo de Sugano y Shulman, se desarrollan formulaciones quimicocuánticas para sistemas grandes basadas en técnicas de *building-block*.²³⁻²⁷

La aproximación *building-block* se basa en la división del sistema en varios subsistemas que interaccionan entre sí, de modo que al final se consigue una solución variacional para el sistema completo. El resultado es un conjunto de ecuaciones acopladas, que representan a cada subsistema bajo los efectos del resto, y que se resuelven de manera iterativa hasta alcanzar autoconsistencia en las densidades electrónicas y en las interacciones entre dichos subsistemas.²⁴⁻³⁰ Una característica importante de esta formulación basada en ecuaciones acopladas es que nos permite establecer dos límites en el cálculo: la obtención de propiedades del sistema completo, de manera que resolvemos el conjunto completo de ecuaciones hasta convergencia, o bien la obtención de propiedades de partes determinadas del sistema (propiedades locales), obteniéndose aproximaciones en las que el proceso iterativo sólo se llevaría a cabo en un conjunto determinado de ecuaciones, manteniendo el resto congelado.

La opción intermedia sería aquella en la que el procedimiento iterativo incluye al sistema relevante más algunos sistemas vecinos para atenuar el impacto del resto congelado. Esta opción surge de la formulación general y es adecuada para diseñar técnicas de *embedding*, o de representación del entorno, para el estudio de defectos, impurezas, etc., más allá de la aproximación de *cluster* aislado. A continuación exponemos distintos métodos de *embedding* utilizados actualmente.

Un método de *embedding* utilizado para el estudio de sistemas en disolución, es decir, con un entorno líquido, es el modelo del continuo polarizable (Polarizable Continuum Model, PCM).^{31,32} En este método se define una cavidad donde se va a situar el átomo o el *cluster*; esta cavidad se construye mediante un conjunto de esferas encajadas, de manera que se asegura que la cavidad tome la forma real del *cluster*. Uno de los parámetros más importantes en este método va a ser el radio de las esferas, ya que éstos van influir mucho en las interacciones entre el *cluster* y el disolvente.

En estado sólido, una primera aproximación a un método de *embedding*, es el método de *cluster* perturbado, desarrollado por Pisani y colaboradores,³³ en el que se obtiene la matriz de densidad de la zona del defecto a partir de la solución obtenida en el cálculo del *cluster* aislado. A continuación, para eliminar los efectos de frontera, se aplican correcciones expresadas en términos de densidad de estados del cristal perfecto. Es decir, es necesaria la disponibilidad de la solución del cristal perfecto, obtenida con el mismo hamiltoniano y las mismas técnicas computacionales (conjuntos de base, precisión numérica, etc.) que las utilizadas en el *cluster*.

Si nos centramos en cristales iónicos, la forma más sencilla de incluir los efectos del cristal de forma explícita, es mediante un potencial electrostático o de Madelung generado por un entorno de cargas puntuales. Pero el *embedding* de cargas puntuales o de Madelung es insuficiente para representar las interacciones entre el *cluster* y el entorno, dando lugar a valores de propiedades estructurales y espectroscópicas erróneos.³⁴

Una representación precisa del entorno y sus interacciones con el *cluster* es llevada a cabo en el método de Potenciales Modelo *Ab Initio*, AIMP.³⁵ Las bases del método AIMP surgen del trabajo de Huzinaga y McWeeny.^{28,36,37} Estos autores trabajan en la formulación cuántica del concepto de separabilidad de un sistema multielectrónico en subsistemas y su aplicación en el estudio de un sistema grande concentrando el esfuerzo computacional en un subsistema. Para ello proponen una función de onda total en términos de un conjunto de productos antisimétricos de funciones de grupo que cumple condiciones especiales de ortogonalidad. A continuación aplican el principio variacional, de forma que se requiere que la energía de cada grupo sea mínima con respecto a variaciones de su función de onda. Así llegan a un conjunto de ecuaciones que se resuelven iterativamente. Estas ecuaciones *building-block* de Huzinaga se desarrollaron para el estudio de la separación *core*-valencia en moléculas, pero Barandiarán y Seijo³⁵ muestran el paralelismo existente entre las propiedades de la valencia molecular y las propiedades locales de impurezas en cristales, de manera que las ecuaciones de Huzinaga se pueden aplicar al estado sólido, dando lugar a una técnica de *embedding*. La resolución iterativa del conjunto de ecuaciones restantes de aplicar el principio variacional a cada función de grupo, da lugar a la energía y función de onda total para el cristal. Cuando hablamos de propiedades locales, asociamos éstas a una función de grupo determinada y la separamos del resto, que se convierte en entorno. Por tanto, la estrategia variacional se reduce a esta función o a un conjunto de funciones vecinas. El resto formarán un entorno congelado correspondientes a un cristal perfecto. Aunque la aproximación de sistemas congelados trae consigo un importante ahorro computacional, si se calculan todas las interacciones entre grupos, sigue siendo un problema de tiempo y memoria. En este punto aparece la aproximación AIMP para representar las interacciones entre subsistemas, en la cual se obtienen potenciales modelo a partir de las funciones de los subsistemas sin parametrización alguna. Es decir, la aproximación AIMP requiere la definición de un espacio variacional expandido por una función de grupo o por un conjunto pequeño de ellas, la representación de las interacciones mediante potenciales modelo *ab initio* y la resolución iterativa de las ecuaciones *building-block* usando paquetes informáticos moleculares con dichos potenciales modelo implementados.

2.3. Métodos de cálculo de la espectroscopia de elementos f en sólidos

La teoría utilizada para interpretar la estructura de niveles observada experimentalmente en iones lantánidos y actínidos en cristales ha sido mejorada considerablemente desde los primeros trabajos de los años cincuenta.³⁸⁻⁴²

Las transiciones $f-d$ de lantánidos en cristales han sido estudiadas mediante el modelo de Judd-Morrison.^{43,44} Según este modelo, la transición $4f \rightarrow 5d$ en un cristal (Δ_{fd}) sufre una estabilización con respecto a la misma transición en el ión libre (Δ_{fd}^0) debido a la interacción entre el electrón excitado y los momentos dipolares inducidos en los ligandos.

Esta estabilización viene determinada por dos parámetros:

$$\Delta_{fd}^0 - \Delta_{fd} = \sigma_2 S \quad (2.1)$$

donde σ_2 depende del ión libre:

$$\sigma_2 = \langle r^2 \rangle_{4f^{n-1}5d^1} - \langle r^2 \rangle_{4f^n} \quad (2.2)$$

y S depende del cristal:

$$S = \sum_i \frac{\alpha_i Z_i e^2}{R_i^6} \quad (2.3)$$

donde R_i^6 es la distancia de enlace entre la impureza y el ligando i de su primera esfera de coordinación, α_i es la polarizabilidad de este ligando i y Z_i es el número de ligandos situados a una distancia R_i del metal. En este modelo se suele asumir que no existe relajación del cristal cuando se introduce la impureza. Por otro lado, sólo se está teniendo en cuenta una interacción de simetría esférica entre el electrón y los ligandos, es decir, se ignora el efecto del campo cristalino.

La Teoría del Campo Cristalino⁴⁵ (CFT), basada en una aproximación monoelectrónica, está dirigida a la extracción de toda la información posible a partir de espectros experimentales, y su objetivo es expresar esa información de una forma que se pueda utilizar para predecir los espectros de otros sistemas relacionados. Así, la Teoría del Campo Cristalino utiliza expresiones parametrizadas de operadores para ajustar resultados experimentales. La forma general del operador de campo cristalino es la siguiente:

$$V_{CF} = \sum_{k,q} B_{q,k} C_{q,k}(i) \quad (2.4)$$

donde los parámetros de campo cristalino, $B_{q,k}$ son, en general, bastante complicados, y los operadores $C_{q,k}(i)$ dependen de los armónicos esféricos:

$$C_{q,k}(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.5)$$

La Teoría del Campo Cristalino interpreta de manera adecuada las espectroscopias de los estados de las configuraciones $4f^n$ en lantánidos y $5f^n$ en actínidos, pero su aplicación es muy limitada en el estudio de las espectroscopias que involucran estados de las configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ y $5f^{n-1}6d^1$, debido a que son necesarios demasiados parámetros para los datos experimentales disponibles. Es necesario citar que esta teoría es menos aconsejable para la espectroscopia de los estados $5f^n$ en actínidos, ya que los orbitales $5f$ son más externos que los $4f$ y los parámetros funcionan peor. Además, mediante la Teoría del Campo Cristalino, no podemos obtener una información detallada de la estructura, ya que nos informa de la simetría, pero no podemos obtener información sobre distancias ni ángulos de enlace.

En contraposición a estos modelos semiempíricos, están los métodos teóricos *ab initio* de *embedded-cluster* para el estudio de la espectroscopia. Utilizando estos métodos es posible obtener parámetros estructurales (que generalmente no pueden obtenerse experimentalmente) y espectroscópicos. Estos métodos superan las limitaciones de los métodos semiempíricos, incluyendo una representación precisa del entorno cristalino, la correlación

electrónica y los efectos relativistas además de los efectos de enlace internos del *cluster*, como la covalencia y la transferencia de carga. Entre estos métodos de *embedded-cluster*, podemos destacar el citado método de Potenciales Modelo *Ab Initio*, el cual incluye tanto efectos de red, clásicos y cuánticos, como efectos de *core*, y se presenta como una estrategia computacional para tratar ambos efectos de una manera formalmente idéntica. Así, mediante los métodos *ab initio*, podemos aplicar la experiencia acumulada durante décadas por la química cuántica en el estudio de moléculas en fase gas a estos problemas en estado sólido.

Capítulo 3

Métodos de *embedding*: Potenciales Modelo *Ab Initio*, AIMP

3.1. Introducción

Tanto en química como en física del estado sólido está demostrado que ciertas propiedades de sistemas multielectrónicos dependen esencialmente de porciones determinadas del sistema en cuestión. Podemos encontrar ejemplos tanto en moléculas como en sólidos: la mayoría de las propiedades químicas de las moléculas están determinadas por la estructura de los electrones de valencia y muchas propiedades de sólidos con defectos estructurales dependen principalmente de la estructura electrónica del defecto, formado por una agrupación (*cluster*) de átomos o iones. El uso extendido de términos como “*core*” y “valencia” para moléculas, y “*cluster*”, “vecinos” y “entorno” para el caso de sólidos, indican la validez de esta idea de separabilidad en porciones relevantes.³⁵

En este capítulo se expone el método del Potencial Modelo *Ab Initio* (AIMP), herramienta para la representación precisa del entorno cristalino en sólidos iónicos así como del efecto del *core* en cálculos moleculares. Este método representa una estrategia computacional para tratar ambos problemas de una manera formalmente idéntica.

Los potenciales monoelectrónicos que se obtienen mediante la técnica de representación de operadores del método AIMP, pueden asociarse a potenciales efectivos de *core*, pero también pueden ser descritos como potenciales de *embedding*. Actuarán de una manera u otra dependiendo de que la estructura electrónica congelada que se utilice para producir los potenciales corresponda a *cores* o a iones de una red cristalina. En ambos casos estos potenciales son formalmente idénticos y necesitan la realización de las mismas integrales monoelectrónicas. De este modo, el método AIMP permite estudiar propiedades locales de sólidos utilizando los métodos quimicocuánticos utilizados habitualmente en la química cuántica en fase gaseosa.

En este capítulo resumiremos el formalismo del método AIMP, tanto como método de potenciales efectivos de *core*, como método de *embedded cluster*.

3.2. Métodos de Potenciales Modelo

En química es habitual separar el conjunto de electrones en dos grupos: aquellos que son relevantes en la formación de moléculas y cristales, los electrones de valencia, y aquellos que se mantienen esencialmente inactivos, los electrones de *core*. Así, se han desarrollado métodos a lo largo de los años en los que sólo se calculan explícitamente las funciones y energías de los electrones de valencia, bajo la influencia de los núcleos atómicos pero también de los electrones de *core*. Este último efecto se representa en términos de **potenciales efectivos de *core*** (*Effective Core Potentials*) o ECP's.

Todos los métodos de ECP se basan en la aproximación de *core* congelado y pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos de pseudopotenciales (PP), basados en una transformación orbital llamada *transformación pseudoorbital*, y relacionados en último término con la ecuación de Phillips-Kleinman.⁴⁶ El segundo grupo corresponde a los métodos de potenciales modelo (MP), que no están basados en una transformación pseudoorbital y están relacionados con la ecuación de Huzinaga-Cantu.^{36,37} Los métodos ECP se usan ampliamente en cálculos *ab initio* por el ahorro computacional que lleva asociado la aproximación de *core* congelado y también, entre otros factores, por la corrección del error de superposición de base (BSSE), ya que la principal fuente de dicho error es la deficiencia de las bases atómicas que describen a los electrones del *core*.

La ecuación de Huzinaga-Cantu^{36,37} es el origen de todos los métodos de potenciales modelo. Si definimos una función de onda de capa cerrada para $N_c + N_v$ electrones:

$$\Phi = |\psi_{c_1}^\alpha \psi_{c_1}^\beta \dots \psi_{c_{N_c/2}}^\alpha \psi_{c_{N_c/2}}^\beta \psi_{v_1}^\alpha \psi_{v_1}^\beta \dots \psi_{v_{N_v/2}}^\alpha \psi_{v_{N_v/2}}^\beta| \quad (3.1)$$

que cumpla las siguientes condiciones de ortogonalidad:

$$\langle \psi_{ci} | \psi_{cj} \rangle = \delta_{ij} \quad \langle \psi_{ci} | \psi_{vj} \rangle = 0 \quad \langle \psi_{vi} | \psi_{vj} \rangle = \delta_{ij} \quad (3.2)$$

y minimizamos la energía total con la restricción variacional de que todos los orbitales de *core* ψ_c se mantengan congelados, y además los elegimos de modo que sean autofunciones de \hat{F} , es decir: $\hat{F} | \psi_c \rangle = \epsilon_c | \psi_c \rangle$, llegamos a la siguiente expresión:

$$\hat{F}^{HC} | \psi_v \rangle \equiv \left\{ \hat{F} + \sum_c (-2\epsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \right\} | \psi_v \rangle = \epsilon_v | \psi_v \rangle \quad (3.3)$$

que es la ecuación de Huzinaga-Cantu. Es muy similar a la ecuación de Phillips-Kleinman, estando la diferencia en el valor de la constante que multiplica a los operadores de proyección del *core*. Esto hace que todas las energías de los orbitales de *core*, ϵ_c , que son negativas, sean proyectadas muy por encima de las energías de los orbitales de valencia, ϵ_v . De este modo, las soluciones más bajas en energía, que serán tomadas como orbitales ocupados, son los propios orbitales de valencia.

El uso de esta ecuación tiene la ventaja de que el conjunto de base no tiene por qué ser capaz de representar a los orbitales de *core*, por lo tanto el tamaño puede ser mucho menor que el exigido en un cálculo de todos los electrones. Hay que tener en cuenta que los orbitales de valencia mantienen su estructura nodal, mientras que en los métodos de pseudopotenciales se obtienen orbitales sin nodos, de manera que el tamaño de base va a ser similar en ambos métodos, pero para representar convenientemente los nodos, es necesario que la longitud de las funciones contraídas sea mayor. De todos modos, hay

que destacar que la viabilidad y economía en los cálculos *ab initio* viene marcada por el número de funciones de base y no por el tamaño de éstas.

Así, en cálculos Hartree-Fock moleculares, la ecuación de Huzinaga puede expresarse detalladamente de la siguiente manera:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}^{eff}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{\mu} \left[-\frac{N_{\mu}^{core}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{c \in \mu} (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_{c \in \mu} (-2\epsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \right] \right. \\ \left. + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right\} | \phi_v \rangle = \epsilon_v | \phi_v \rangle \quad (3.4)$$

donde $Z_{\mu}^{eff} = Z_{\mu} - N_{\mu}^{core}$ y el término entre corchetes es lo que se conoce como potencial modelo, \hat{V}_{μ}^{MP} , donde aparece el sumando $\sum_{c \in \mu} (-2\epsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c |$, que es una consecuencia directa de la independencia lineal entre las funciones de onda del *core* y la valencia y que ha sido introducida en el tratamiento variacional restringido en forma de unas concidiciones especiales de ortogonalidad (ecuación 3.2) que se denominan condiciones de ortogonalidad fuerte (*strong-orthogonality*).^{28,29,47}

3.3. Método AIMP de *core*

Una vez planteada la ecuación general para un cálculo molecular (ecuación (3.4)), podemos simplificarla para el caso atómico de la siguiente forma:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 - \frac{Z_{\mu}^{eff}}{r} + \left[-\frac{N_{\mu}^{core}}{r} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_c (-2\epsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \right] \right. \\ \left. + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right\} | \phi_v \rangle = \epsilon_v | \phi_v \rangle \quad (3.5)$$

y como ocurría en el caso molecular, el término entre corchetes se sustituye por un potencial modelo atómico, \hat{V}_{μ}^{MP} , dando lugar a:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 - \frac{Z_{\mu}^{eff}}{r} + \hat{V}_{\mu}^{MP} + \sum_v (2\hat{J}'_v - \hat{K}'_v) \right\} | \psi'_v \rangle = \epsilon'_v | \psi'_v \rangle \quad (3.6)$$

El potencial modelo de *core* sólo depende de las energías y los orbitales del *core*, luego es posible obtener una representación de los operadores \hat{J}_c y \hat{K}_c sin usar información de la valencia. Al resolver esta ecuación se obtienen soluciones aproximadas (representadas con primas) a los orbitales de un cálculo con todos los electrones, incluyendo todos sus nodos. Los operadores de Coulomb y de cambio de valencia, \hat{J}'_v y \hat{K}'_v , también son aproximados porque están contruidos con estos orbitales.

El uso de este método mostró ciertas dificultades en su aplicación,^{48,49} relacionadas con una representación deficiente de las interacciones de intercambio entre los electrones de valencia y los de *core* más externos, las cuales se resolvieron mediante el desarrollo del **método del Potencial Modelo *Ab Initio*, AIMP**,⁵⁰ el cual consiste en dos pasos

fundamentales: (i) representación de los operadores, y (ii) optimización del conjunto de base de valencia.

A continuación mostraremos el método de obtención, relativista y no relativista, de los potenciales modelo de *core*, al que seguirá la optimización de la base de valencia.

3.3.1. Representación de los operadores de *core*

Según el método AIMP, los términos entre corchetes de la ecuación (3.5), serán sustituidos mediante representaciones aproximadas. Para ello no es necesario utilizar ni las energías ni los propios orbitales de valencia. El resultado dará lugar a un potencial modelo *ab initio* formado por una suma de términos, cada uno de ellos con su significado físico propio:

$$\hat{V}_{\mu}^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_{\mu}^{NR-AIMP} = \hat{V}_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{Exch}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^{\mu} \quad (3.7)$$

Cada uno de los términos se obtiene directamente a partir de los orbitales de *core* y sus energías, producidas previamente en un cálculo Hartree-Fock restringido de todos los electrones para un estado atómico, generalmente el estado fundamental.

Obtención del potencial de Coulomb, $\hat{V}_{Coul}^{\mu,MP}$

El operador $-\frac{N_{\mu}^{core}}{r} + 2 \sum_{c \in \mu} \hat{J}_c$, el cual es local y esférico, es sustituido por un potencial modelo local y radial:

$$-\frac{N_{\mu}^{core}}{r} + 2 \sum_{c \in \mu} \hat{J}_c \rightarrow \hat{V}_{Coul}^{\mu,MP} \equiv \frac{1}{r} \sum_k C_k^{\mu} \exp(-\alpha_k^{\mu} r^2) \quad (3.8)$$

siendo los exponentes α_k^{μ} y los coeficientes C_k^{μ} números arbitrarios, calculados mediante un ajuste de mínimos cuadrados bajo la siguiente condición: $\sum_k C_k^{\mu} = -N_{\mu}^{core}$, para conseguir el comportamiento asintótico adecuado de $\hat{V}_{Coul}^{\mu,MP}$. Este potencial modelo representa el efecto de la repulsión coulombiana ejercida por los electrones de *core* y la atracción nuclear de un número igual de protones sobre un electrón de valencia.

Obtención del potencial de intercambio, $\hat{V}_{Exch}^{\mu,MP}$

El operador de intercambio de *core*, $-\sum_{c \in \mu} \hat{K}_c$, es un operador no local o integral, y es sustituido por su representación espectral en un espacio definido por un conjunto de funciones $|\chi_i^{\mu}\rangle$:

$$\hat{V}_{Exch}^{\mu} \equiv -\sum_{c \in \mu} \hat{K}_c \rightarrow \hat{V}_{Exch}^{\mu,MP} \equiv \hat{\Omega}^{\mu} \hat{V}_{Exch}^{\mu} \hat{\Omega}^{\mu} = \sum_i \sum_j |\chi_i^{\mu}\rangle \mathbf{A}_{ij}^{E,\mu} \langle \chi_j^{\mu}| \quad (3.9)$$

donde $\hat{\Omega}^{\mu}$ es un operador de proyección definido como:

$$\hat{\Omega}^{\mu} \equiv \sum_p \sum_q |\chi_p^{\mu}\rangle (\mathbf{S}^{\mu^{-1}})_{pq} \langle \chi_q^{\mu}| \quad (3.10)$$

y $\mathbf{A}_{ij}^{E,\mu}$ es la matriz de los coeficientes. Como \hat{V}_{Exch}^μ es un operador de corto alcance, podemos esperar que un número no muy elevado de gaussianas primitivas $|\chi_i^\mu\rangle$ centradas en el átomo μ funcione de manera adecuada. Este potencial modelo representa la interacción de intercambio entre los electrones de *core* y un electrón de valencia, y es generado sin ninguna parametrización.

Operador de proyección

Definimos el operador de proyección como:

$$\hat{P}_{core}^\mu \equiv \sum_{c \in \mu} (-2\epsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (3.11)$$

Este operador representa los efectos de repulsión sobre un electrón de valencia, los cuales previenen su colapso en el *core*. Es una consecuencia directa de la independencia lineal entre las funciones de onda del *core* y la valencia, incluida en la condición de ortogonalidad fuerte. El factor 2 ha sido sugerido por Höjer y Chung.⁵¹

3.3.2. Formulación relativista

En la sección previa hemos visto que la aproximación AIMP consiste en la sustitución de operadores por representaciones de potenciales modelo, de tal manera que los operadores locales de largo alcance se sustituyen por potenciales modelo locales, y los operadores de corto alcance (locales o no) se sustituyen por representaciones espectrales.

De acuerdo con esta receta, el método AIMP se puede aplicar a distintas formulaciones relativistas. En este apartado describiremos el método AIMP basado en la formulación relativista independiente del espín de Cowan y Griffin,⁵² y su extensión para el cálculo espín-órbita, propuesto por Wood y Boring.⁵³ Los hamiltonianos de Cowan-Griffin y de Wood-Boring serán descritos más adelante en este trabajo, en el apartado correspondiente a métodos relativistas.

Método escalar Cowan-Griffin-AIMP

El hamiltoniano relativista independiente del espín propuesto por Cowan y Griffin es posible incluirlo fácilmente en el hamiltoniano multielectrónico de valencia AIMP teniendo en cuenta que los nuevos términos son de corto alcance y de carácter atómico. Esto implica que la contribución relativista molecular puede ser tomada en cuenta mediante la adición de estos operadores y que éstos pueden ser sustituidos por potenciales modelo atómicos.⁵⁴

De este modo, el potencial modelo *ab initio* de Cowan-Griffin $\hat{V}_\mu^{CG-AIMP}$, se obtiene a partir de la ecuación (3.7) sustituyendo \hat{V}_μ^{AIMP} por:

$$\hat{V}_\mu^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_\mu^{CG-AIMP} = \hat{V}_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^\mu \quad (3.12)$$

donde $\hat{V}_{Coul}^{\mu,MP}$ es formalmente idéntico al operador definido en la ecuación (3.8) con la diferencia de que los orbitales incluidos en \hat{J}_c son en este caso los orbitales atómicos Cowan-Griffin de *core*.

El operador $\hat{V}_{EMD}^{\mu,MP}$ es la representación espectral del operador de cambio de *core* más los operadores Cowan-Griffin de Darwin y de masa-velocidad de la valencia del átomo μ en el mismo espacio que el usado en la ecuación (3.9):

$$\hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} \equiv \Omega^\mu \left(\hat{V}_{exch}^\mu + \hat{V}_{mv}^\mu + \hat{V}_{Dar}^\mu \right) \Omega^\mu \quad (3.13)$$

donde

$$\hat{V}_{mv}^\mu + \hat{V}_{Dar}^\mu = \sum_{nl}^{valencia} \hat{O}_l^\mu \left(\hat{V}_{mv,nl}^\mu + \hat{V}_{Dar,nl}^\mu \right) \hat{O}_l^\mu \quad (3.14)$$

siendo $\hat{V}_{mv,nl}^\mu$ y $\hat{V}_{Dar,nl}^\mu$ los potenciales de masa-velocidad y Darwin, obtenidos en un cálculo atómico Hartree-Fock-Cowan-Griffin y que serán definidos en el capítulo 5, dedicado a los métodos relativistas, y \hat{O}_l^μ es un operador de proyección angular definido en la base de armónicos esféricos centrados en el átomo μ :

$$\hat{O}_l^\mu = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}^\mu\rangle \langle Y_{lm}^\mu| \quad (3.15)$$

En este momento ya tenemos completamente definido el hamiltoniano CG-AIMP⁵⁴ multielectrónico relativista independiente del espín para cualquier molécula, cuyos términos provienen exclusivamente de cálculos Cowan-Griffin-Hartree-Fock atómicos. Este hamiltoniano presenta las mismas propiedades de simetría que el correspondiente no relativista, por lo tanto puede ser utilizado en el mismo tipo de cálculos: SCF, CASSCF, CI, etc.

Método espín-órbita Wood-Boring-AIMP

El potencial modelo AIMP de Wood y Boring, $\hat{V}_\mu^{WB-AIMP}$, resulta de la adición de los efectos de acoplamiento espín-órbita al potencial modelo AIMP escalar de Cowan y Griffin. De este modo, el nuevo potencial modelo *ab initio* tiene la siguiente forma:⁵⁵

$$\hat{V}_\mu^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_\mu^{WB-AIMP} = \hat{V}_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^\mu + \hat{h}_{SO}^{\mu,MP} \quad (3.16)$$

El último término de este potencial modelo es un operador de espín-órbita monoelectrónico obtenido a partir de una representación del operador de Wood y Boring:

$$\hat{h}_{SO}^{\mu,MP} \equiv \sum_{nl}^{valence} V_{SO,nl}^{\mu,MP}(r) \hat{O}_l^\mu \hat{\ell}^\mu \hat{s} \hat{O}_l^\mu \quad (3.17)$$

donde $\hat{\ell}^\mu$ y \hat{s} son los operadores de momento angular y de espín habituales, los operadores de proyección angular \hat{O}_l^μ (ecuación 3.15) se emplean según la fórmula propuesta por Pitzer y Winter,⁵⁶ y las componentes radiales son funciones analíticas, obtenidas a partir de un ajuste de mínimos cuadrados a las componentes radiales del operador de Wood y Boring:

$$V_{SO,nl}^{\mu,MP}(r) = \sum_k \frac{B_{k,nl}^\mu \exp(-\beta_{k,nl}^\mu r^2)}{r^2} \quad (3.18)$$

El hamiltoniano espín-órbita WB-AIMP se utiliza en cálculos CI sobre funciones adaptadas a la simetría del grupo doble⁵⁶ alimentados con orbitales moleculares obtenidos en

cálculos relativistas Hartree-Fock o CASSCF, independientes del espín, en los que se emplea el hamiltoniano CG-AIMP.

En el hamiltoniano de Wood-Boring-AIMP, además de las simplificaciones que suponen la aproximación de *core* congelado y la representación de operadores, hay que añadir la aproximación que conlleva la representación del operador espín-órbita molecular por medio de una suma de operadores atómicos y el empleo de un operador monoelectrónico tomado de las ecuaciones de Wood-Boring atómicas. La primera aproximación está justificada por el corto alcance de los operadores espín-órbita atómicos y la segunda se apoya en la gran similitud de los resultados que este operador monoelectrónico produce en comparación con resultados de cálculos de cuatro componentes Dirac-Hartree-Fock.⁵⁷

Técnica de desplazamiento de estados independientes del espín

Cuando la correlación electrónica y el acoplamiento espín-órbita son importantes, ambos efectos deben ser tratados de manera simultánea, mediante cálculos SO-CI (interacción de configuraciones con acoplamiento espín-órbita). Esto plantea serios problemas de orden práctico, debido a que estos cálculos SO-CI presentan una mayor complejidad que los cálculos CI con hamiltonianos relativistas escalares. Además, la rotura de la simetría de espín en estos cálculos hace que las matrices crezcan mucho más rápidamente con el número de electrones que las matrices CI independientes del espín. De este modo, el tratamiento de la correlación electrónica en cálculos SO-CI está mucho más limitado.

En esta situación, para minimizar esta limitación de los cálculos espín-órbita, es necesario desarrollar técnicas capaces de desacoplar eficientemente los efectos de correlación y el acoplamiento espín-órbita. La técnica de desplazamiento de estados independientes del espín o técnica *spin-free-state-shifted* (*sfss*),^{58,59} ha demostrado ser una herramienta simple y muy eficaz para desacoplar estos dos efectos.^{58,60,61}

El desdoblamiento espín-órbita depende de dos factores: la magnitud de los acoplamientos entre estados independientes del espín y las diferencias de energías entre ellos, pero la calidad exigida en la función de onda para describir ambos factores es distinta: el cálculo del desdoblamiento espín-órbita requiere un espacio CI relativamente pequeño (P), ya que estas interacciones pueden ser representadas por términos monoelectrónicos y las excitaciones simples son las que más contribuyen en la matriz espín-órbita. Sin embargo, el espectro que no incluye acoplamiento espín-órbita requiere una descripción precisa de los efectos de correlación y, por tanto, de un espacio CI más grande (G).

Por ello, para hacer cálculos SO-CI sería conveniente utilizar un espacio pequeño para el acoplamiento espín-órbita y un espacio grande para la correlación electrónica. Esta idea puede implementarse en cálculos SO-CI de forma muy simple empleando el espacio pequeño, P y un hamiltoniano espín-órbita *spin-free-state-shifted* que añade al hamiltoniano espín-órbita usual, por ejemplo $\hat{H}^{WB-AIMP}$, el operador de desplazamiento \hat{V}_{sfss}^{SF} , de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{sfss}^{WB-AIMP} = \hat{H}^{WB-AIMP} + \hat{V}_{sfss}^{SF} \quad (3.19)$$

donde el operador de desplazamiento se define como:

$$\hat{V}_{sfss}^{SF} = \sum_i \delta_i | \Phi_i^P \rangle \langle \Phi_i^P | \quad (3.20)$$

con constantes de acoplamiento:

$$\delta_i = [E_i^G - E_0^G] - [E_i^P - E_0^P] \quad (3.21)$$

en donde E_0^G y E_0^P son las energías independientes del espín del estado fundamental. Es decir, se hace un cálculo sin acoplamiento espín-órbita al mayor nivel metodológico posible y otro en un espacio pequeño y de calidad menor. Las energías de este espacio pequeño se desplazan a las del cálculo mejor y se usan en el acoplamiento espín-órbita. Por tanto, las limitaciones en cálculos *sfss*-SO-CI se encuentran en el tratamiento de la correlación electrónica en los cálculos independientes del espín y no en el tratamiento del acoplamiento espín-órbita.

3.4. Método AIMP de red

En la sección anterior hemos visto cómo, en los cálculos de valencia, se reduce el papel de un conjunto electrónico grande a un potencial efectivo. En este apartado veremos que esto se puede extender al estado sólido.

Las propiedades locales de impurezas en cristales se deben a la estructura electrónica de un *cluster* bajo los efectos de la red, en correspondencia con el concepto de que las propiedades de valencia vienen determinadas por su estructura electrónica bajo los efectos del *core*. Esto implica que existe una estrategia común para producir potenciales efectivos de *core* y potenciales de *embedding*. Las ventajas de este paralelismo son las siguientes:

- Los operadores monoelectrónicos (de *core* o ión externo) son idénticos, de manera que se pueden utilizar los mismos códigos.
- Una vez almacenados en el código los potenciales de *embedding*, es posible ignorar al sólido y hacer un cálculo *ab initio* habitual en el *cluster*.

Previamente a la descripción del método AIMP de red, hablaremos de la Teoría de Funciones de Grupo, en la cual se fundamenta.

3.4.1. Teoría de Funciones de Grupo

La Teoría de Funciones de Grupo fue propuesta por McWeeny,^{28,29} dentro del contexto de las interacciones moleculares, para permitir el cálculo de la energía de interacción entre sistemas moleculares, los cuales pueden ser divididos en grupos electrónicos cuya interacción entre ellos es débil.

La función más simple propuesta para el sistema completo es el siguiente producto generalizado y antisimetrizado de funciones:

$$\Phi_k = M_k \hat{A}[\Phi_r^R \Phi_s^S \dots] \quad (3.22)$$

donde \hat{A} es un antisimetrizador y M_k un factor de normalización. Asumiremos que es posible dividir el sistema en grupos electrónicos R, S, \dots cuyos estados electrónicos r, s, \dots están representados por $\Phi_r^R, \Phi_s^S, \dots$. Cada función individual puede ser multiconfiguracional, lo que permite incluir la correlación localmente dentro de cada grupo. El número de

electrones N_R, N_S, \dots es constante, es decir, no está permitida la transferencia de electrones entre grupos, por tanto, se excluye la correlación entre ellos. Este es el significado de interacción débil, y este requerimiento es el que guía la partición de la función de onda total.

Estos productos generalizados de funciones se pueden manejar de forma parecida a productos de espinorbitales si imponemos ciertas condiciones de ortogonalidad:

$$\int \Phi_r^R(x_1, x_i, x_j, \dots)^* \Phi_s^S(x_1, x_k, x_l, \dots) dx_1 = 0 \quad (3.23)$$

Estas condiciones son más fuertes que las habitualmente requeridas, por ello se denominan condiciones de ortogonalidad fuerte (*strong-orthogonality*),^{28,29,47} y se van a cumplir si las funciones de grupo Φ_r^R se construyen a partir de un conjunto de espinorbitales ortogonales entre sí y ortogonales a los utilizados para construir las funciones del resto de los grupos. La energía asociada a la función de onda total se puede expresar como:

$$E = \sum_R H^R(rr) + \sum_{R < S} [J^{RS}(rr, ss) - K^{RS}(rr, ss)] \quad (3.24)$$

y podemos definir:

$$E_{eff}^R = H^R(rr) + \sum_{S(\neq R)} [J^{RS}(rr, ss) - K^{RS}(rr, ss)] \quad (3.25)$$

expresión que representa la energía del grupo electrónico R bajo el efecto de los otros grupos y que define el concepto de *embedding* dentro de esta teoría. El término $H^R(rr)$ es formalmente idéntico a la energía electrónica del estado r del grupo R aislado.

Para calcular la función Φ_r^R “embebida” y su energía, es posible usar los métodos moleculares habituales si el hamiltoniano monoeléctrico incluye las interacciones con el resto de grupos electrónicos S :

$$\hat{h}_{eff}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{S(\neq R)} [\hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i')] \right\} \quad (3.26)$$

Los operadores $\hat{J}^S(i)$ y $\hat{K}^S(i, i')$ son los operadores de Coulomb y de cambio para un electrón en el campo efectivo creado por los electrones del grupo S .^{28,29} Son los operadores de *embedding*. Hay que destacar que R y S se refieren a grupos electrónicos, por lo tanto la suma de μ se extiende a todos los núcleos del sistema.

Cuando las propiedades de un sistema pueden atribuirse a un grupo electrónico determinado, como por ejemplo el grupo R , éstas se van a ver afectadas de manera secundaria por el resto de grupos S , etc. De este modo, el esfuerzo computacional se concentra en el cálculo de la estructura electrónica del grupo R bajo el efecto del grupo (o grupos) S congelado. Es decir, la función Φ_r^R del grupo R puede ser descrita de manera multiconfiguracional, mientras que el grupo S congelado se representa de manera monoconfiguracional. Así, en un cálculo sólo de valencia, Φ_r^R es la función de onda de valencia molecular, y Φ_s^S son las funciones de onda de capa cerrada del core. En un cálculo de un *cluster* en una red (*embedded cluster*), Φ_r^R se asocia a los estados electrónicos del *cluster* como defecto puntual en la red, y los restantes iones de dicha red se representan por funciones Φ_s^S de capa cerrada.

La aplicación de la teoría de funciones de grupo a estos dos tipos de cálculo presenta dos dificultades. Por una parte, el método variacional restringido (para mantener las condiciones de ortogonalidad fuerte) a la ecuación (3.25) usando el operador definido en (3.26), suele dar lugar a un colapso variacional. Por otra parte, aunque $\hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i')$ en la ecuación (3.26) es un operador monoelectrónico, requiere el cálculo de muchas integrales bielectrónicas. Por un lado, la aplicación llevada a cabo por Huzinaga del método variacional restringido^{36,37} y las técnicas de representación de operadores locales y no locales del método AIMP, por otro lado, permiten superar estas dos dificultades.

3.4.2. Representación de los operadores de *embedding*

Seguiedo la notación del apartado anterior, llamaremos *cluster* al grupo electrónico R y los potenciales de *embedding* los construiremos con las funciones Φ_s^S . Esto dará lugar al método de potenciales modelo *ab initio* de *embedded cluster*.

El primer paso será sustituir los operadores de *embedding* definidos en la ecuación (3.26) por representaciones AIMP como hicimos con los operadores de *core*. El siguiente paso consistirá en aplicar el principio variacional restringido formulado por Huzinaga para evitar el colapso variacional de la función del *cluster*, R , sobre los grupos de *embedding*, S . Así se completará la definición del *embedding* AIMP.

En primer lugar distinguimos entre las interacciones de largo y corto alcance, de modo que el potencial se puede expresar como:

$$\begin{aligned}\hat{V}^S &= -\sum_{\nu \in S} \frac{Z_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|} + \hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i') \\ &= \hat{V}_{lr-Coul}^S(i) + \hat{V}_{sr-Coul}^S(i) + \hat{V}_{exch}^S(i, i')\end{aligned}\quad (3.27)$$

donde:

$$\hat{V}_{lr-Coul}^S(i) = -\sum_{\nu \in S} \frac{Z_\nu - N_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|} \quad (3.28)$$

$$\hat{V}_{sr-Coul}^S(i) = -\sum_{\nu \in S} \frac{N_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|} + \hat{J}^S(i) \quad (3.29)$$

$$\hat{V}_{exch}^S(i, i') = -\hat{K}^S(i, i') \quad (3.30)$$

A continuación, describiremos la representación AIMP de estos operadores.

Representación del operador de Coulomb de largo alcance, $\hat{V}_{lr-Coul}^S(i)$

En la mayoría de los casos, el potencial de Coulomb de largo alcance será el correspondiente potencial creado por cargas puntuales, que puede ser calculado con todo rigor.

Representación del operador de Coulomb de corto alcance, $\hat{V}_{sr-Coul}^S(i)$

Este potencial representa las desviaciones del modelo de cargas puntuales. Si el grupo S es monoatómico, por ejemplo un haluro o un óxido, podemos usar la siguiente represen-

tación:³⁵

$$\hat{V}_{sr-Coul}^S(i) \rightarrow \hat{V}_{sr-Coul}^{S,MP}(i) = \frac{1}{r_i} \sum_k C_k^S \exp(-\alpha_k^S r_i^2) \quad (3.31)$$

donde los parámetros $\{C_k^S, \alpha_k^S\}$ son calculados mediante mínimos cuadrados ajustándose al verdadero operador de Coulomb de corto alcance evaluado con la función S . En el caso de que el grupo S sea un grupo poliatómico, como por ejemplo un sulfato o un cianuro, se ha propuesto que este potencial sea sustituido por una representación espectral:^{62–65}

$$\hat{V}_{sr-Coul}^S(i) \rightarrow \hat{V}_{sr-Coul}^{S,MP}(i) = \hat{\Omega}^S \hat{V}_{sr-Coul}^S \hat{\Omega}^S \quad (3.32)$$

Representación del operador de intercambio, $\hat{V}_{exch}^S(i, i')$

Al igual que en el caso del correspondiente operador de *core* y como hemos visto para el operador de Coulomb de corto alcance cuando el sistema es poliatómico, el operador de intercambio no local se va a sustituir por una representación espectral en la base de primitivas usadas para describir el grupo S :³⁵

$$\hat{V}_{exch}^S(i, i') \rightarrow \hat{V}_{exch}^{S,MP}(i, i') = \hat{\Omega}^S \hat{V}_{exch}^S \hat{\Omega}^S \quad (3.33)$$

donde $\hat{\Omega}^S$ es el operador de proyección definido por el conjunto de base no ortogonal $|\chi_i^S\rangle$ de gaussianas primitivas del grupo S , con métrica \mathbf{S}^S definida por $S_{ij}^S = \langle \chi_i^S | \chi_j^S \rangle$, luego:

$$\hat{\Omega}^S \equiv \sum_p \sum_q |\chi_p^S\rangle (\mathbf{S}^{S^{-1}})_{pq} \langle \chi_q^S | \quad (3.34)$$

Por tanto, la representación AIMP de los operadores monoelectrónicos de *embedding* \hat{V}^S es:

$$\hat{V}^S \rightarrow \hat{V}_{lr-Coul}^S + \hat{V}_{sr-Coul}^{S,MP} + \hat{V}_{exch}^{S,MP} \quad (3.35)$$

La única información necesaria para obtener las representaciones AIMP es la propia función del grupo S , Φ_s^S . De todos modos, es necesaria la aplicación del método variacional restringido formulado por Huzinaga para obtener estas funciones de *embedding* y la función del *cluster*, Φ_r^R . Si tomamos Φ_s^S como el estado fundamental del ión externo y lo representamos como una función de onda monoconfiguracional, la adición del siguiente operador de proyección:

$$\hat{P}^S = \sum_{c \in S} (-2\epsilon_c^S) |\psi_c^S\rangle \langle \psi_c^S| \quad (3.36)$$

construido con las energías de los orbitales ocupados, ϵ_c^S y las funciones ψ_c^S , previene el colapso variacional.^{35,36,50} Para finalizar, la aproximación AIMP para el operador efectivo de la ecuación (3.26) da lugar a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \hat{h}_{AIMP}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu \in R} \frac{Z_\mu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\mu|} \right. \\ \left. + \sum_{S(\neq R)} [\hat{V}_{lr-Coul}^S + \hat{V}_{sr-Coul}^{S,MP} + \hat{V}_{exch}^{S,MP} + \hat{P}^S] \right\} \end{aligned} \quad (3.37)$$

donde las únicas atracciones nucleares incluidas explícitamente corresponden a los núcleos asociados al grupo electrónico R .

3.4.3. Potenciales de *embedding* para la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$

Para ilustrar el procedimiento seguido en la producción de los potenciales AIMP de red, tomaremos como ejemplo la elpasolita de cloro objeto del presente trabajo, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, dopada con impurezas de iones lantánidos o actínidos.

La primera decisión es determinar la división de la estructura electrónica de este sistema en grupos (ecuación (3.22)) y debe basarse en la información experimental disponible sobre dicho material. Las elpasolitas son un modelo de estudio muy interesante debido a que las impurezas sustituyen a iones Y^{3+} , ocupando sitios perfectamente octaédricos.^{66,67}

En la figura 3.1 podemos ver la celda unidad de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, donde se observa la impureza (rosa) rodeada de seis Cl^- (verde) y los iones Na^+ como segundos vecinos (naranja).

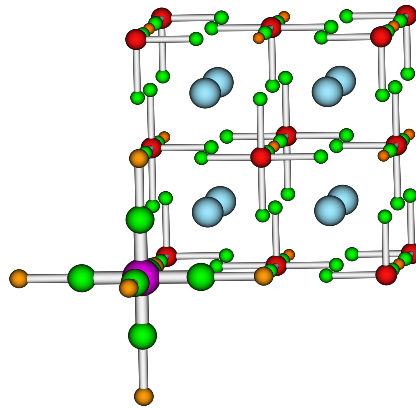


Figura 3.1: Celda unidad de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopada con impurezas de lantánidos y actínidos.

Teniendo en cuenta la información disponible, la estructura y la espectroscopia de los defectos pueden considerarse como propiedades locales, las cuales dependerán esencialmente de la estructura del *cluster* $(\text{MCl}_6)^{3-}$, al que denominaremos grupo R , y de forma secundaria de las interacciones con el resto de iones del cristal más allá de los primeros vecinos; es decir, $S = \{\text{Cs}^+, \text{Na}^+, \text{Y}^{3+}, \text{Cl}^-\}$. La función de grupo del *cluster* debe ser estudiada al mayor nivel metodológico posible, de modo que incluya la correlación dinámica y no dinámica, necesarias para el cálculo de las superficies de energía potencial, tanto del estado fundamental como de los estados excitados, así como para el cálculo de las transiciones electrónicas. Los grupos de *embedding*, S , que se distribuyen fuera del *cluster* según la estructura del cristal perfecto, van a estar representados por funciones de onda monoconfiguracionales de capa cerrada que se mantendrán congeladas durante el cálculo variacional de las funciones de onda y energías del *cluster*.

Una vez decidida la partición de nuestro sistema, el siguiente paso es la obtención de los potenciales AIMP (ecuación (3.37)) mediante el cálculo de las funciones de grupo

Φ_s^S . Para ello se llevan a cabo cálculos autoconsistentes de “ión en la red” (cálculos *self-consistent-embedded-ion*, SCEI⁷) en el cristal perfecto. Primero se toma una representación inicial de la red y se hacen cálculos para cada ión en ella: $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cs}^+$ (con $R = \text{Cs}^+$), $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Na}^+$ (con $R = \text{Na}^+$), $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Y}^{3+}$ (con $R = \text{Y}^{3+}$) y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cl}^-$ (con $R = \text{Cl}^-$). En esta representación inicial podemos considerar un modelo de cargas puntuales o bien utilizar AIMP's generados para otro tipo de sólido, ya que a continuación se sigue un procedimiento iterativo en el cual la función de onda y las energías de los iones se optimizan a nivel Hartree-Fock. Una vez disponibles las funciones Φ_s^S , siendo s el estado fundamental y $S = \text{Cs}^+, \text{Na}^+, \text{Y}^{3+}$ y Cl^- , la obtención de los operadores de *embedding* AIMP es inmediata (ecuaciones (3.28), (3.31), (3.33) y (3.36)). Estos cálculos se realizan hasta conseguir convergencia en las funciones de grupo, en las energías y en la representación de los operadores. Este procedimiento iterativo suele converger tras unas pocas iteraciones, incluso cuando la representación inicial de la red es un modelo de cargas puntuales.

La suma sobre las funciones de grupo S en la ecuación (3.37) es infinita en el caso de un cristal y debe truncarse. Esta decisión debe basarse en el único término de largo alcance en la suma, el operador de Coulomb $\sum_{S(\neq R)} \hat{V}_{lr-Coul}^S$. Usualmente se incluyen todos los términos del operador de *embedding* en todos los iones que rodean al *cluster* que hemos considerado como defecto hasta, al menos, la esfera de segundos vecinos. A partir de aquí, es posible utilizar dos procedimientos distintos para continuar añadiendo las contribuciones de largo alcance de Coulomb, que en la mayoría de los casos será un potencial de cargas puntuales tipo Madelung. La primera opción es incluir todos los iones hasta una distancia lo suficientemente grande.³⁵ Para que la superficie de energía potencial del *cluster* converja rápidamente (ecuación (3.25)), el cristal debe mantener la forma de la celda unidad y la distancia desde el centro hasta la frontera debe ser grande, de modo que dicha frontera debe estar formada por cargas fraccionarias según el método de Evjen.⁶⁸ La segunda opción sería integrar directamente el potencial de Madelung,⁶⁹ lo que significa que la suma que se trunca es la de los operadores de corto alcance ($\hat{V}_{sr-Coul}^{S,MP}$, $\hat{V}_{exch}^{S,MP}$ y P^S). Los resultados de ambos procedimientos son, en general, idénticos.

En la división del cristal se crea una frontera entre la función de grupo del *cluster* y las correspondientes del grupo de *embedding*, hecho que requiere un análisis desde el punto de vista metodológico. Siguiendo con nuestro ejemplo de cristal dopado $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{M}^{3+}$, la división está asociada a la suposición de que los efectos de correlación entre los electrones del *cluster* $(\text{MCl}_6)^{3-}$ y los electrones del siguiente grupo, por ejemplo Na^+ , pueden omitirse en el cálculo de propiedades locales. Pero hay que destacar las interacciones que sí están incluidas en dicho cálculo (ecuación (3.37)): (i) interacciones de Coulomb de corto alcance, $\hat{V}_{sr-Coul}^{\text{Na}^+,MP}$, (ii) interacciones de intercambio, $\hat{V}_{exch}^{\text{Na}^+,MP}$, que están asociadas a la presencia del antisimetrizador en la ecuación (3.22) el cual tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones, y (iii) las interacciones de ortogonalidad fuerte, \hat{P}^{Na^+} , que evitan la ocupación de los espinorbitales de Na^+ en el espacio de configuraciones de $(\text{MCl}_6)^{3-}$. Las interacciones de intercambio y de ortogonalidad son de naturaleza puramente cuántica y son consecuencia directa del Principio de Pauli.

El cumplimiento de estos requerimientos metodológicos son los que determinan las ventajas y la calidad del método AIMP para cristales dopados con impurezas. En este contexto, algunas distorsiones típicas producidas en el cálculo de propiedades del *cluster* y que se asocian a efectos de frontera o al tamaño finito de dicho *cluster*, desaparecen. Además, este método presenta una rápida convergencia en el cálculo de estas propiedades, haciendo innecesarios los estudios de convergencia frente al tamaño del *cluster* que normalmente han de llevarse a cabo cuando se decide descartar el uso de potenciales de

embedding (cálculos de *cluster desnudo*) o bien se usan potenciales clásicos como el de Madelung.

Siguiendo este procedimiento, Abdalla *et al.*⁷⁰ produjeron los potenciales de *embedding*, a presión atmosférica, para el cristal $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, que serán utilizados en este trabajo. Este potencial está formado por 482 potenciales modelo *ab initio* de los iones Cs^+ , Na^+ , Y^{3+} y Cl^- que rodean el *cluster*, además de 2696 cargas puntuales que permiten la correcta descripción del potencial de Madelung. Todas los potenciales modelo y las cargas puntuales están situadas en posiciones experimentales [$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ($O_h^5 - F_{m3m}$), $a = 10.6752 \text{ \AA}$, $x_{\text{Cl}} = 0.24394$].⁷¹

Funciones de segundo vecino y ortogonalidad fuerte

En la figura 3.1 hemos visto que el *cluster* está formado por la impureza rodeada de seis iones Cl^- y a continuación, en la dirección del enlace M-Cl, se encuentran los iones Na^+ como segundos vecinos. La presencia de estos segundos vecinos hace que sea posible la existencia de cierto solapamiento entre ellos y los ligandos, por ejemplo en una vibración totalmente simétrica del octaedro, donde los iones Cl^- se acercan a los iones Na^+ .

Según la condición impuesta por el principio variacional restringido de Huzinaga, las funciones de onda del *cluster* deben ser ortogonales a las funciones de onda del cristal (condición de ortogonalidad fuerte). En la práctica, la base del *cluster* no es siempre ortogonal a las funciones del cristal, por lo que es necesario utilizar el operador de proyección, \hat{P}^{Na^+} , evitando el colapso de la densidad electrónica del *cluster* en el entorno.

Sin embargo, existe un problema relacionado con la deslocalización, incluso cuando estamos tratando con propiedades bien localizadas. Esta deslocalización es una de las fuentes de error de la aproximación de *cluster* y sus efectos se denominan, en general, efectos artificiales por tamaño de *cluster* finito. En este tipo de cálculos, los orbitales moleculares utilizados para construir las funciones de onda del *cluster* se obtienen a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos limitadas a los núcleos de dicho *cluster*, pero es importante tener en cuenta cierto grado de deslocalización que surge de la necesaria independencia lineal entre los orbitales del *cluster* y el resto de grupos electrónicos. Esto hace que sea necesario utilizar combinaciones lineales de orbitales atómicos no tan locales, de forma que la participación de funciones de base localizadas en sitios de red facilita el cumplimiento de las mencionadas condiciones de ortogonalidad fuerte.⁷² Estas funciones son necesarias sobre todo en casos como el de la elpasolita estudiada en este trabajo, donde los segundos vecinos se encuentran en sitios cercanos, en la dirección del enlace M-Cl.

Así, vamos a incluir, para el ión Na^+ , el conjunto de base ($7s7p$) contraído como $[1s1p]$,⁷⁰ de forma que queda garantizada la ortogonalidad entre las funciones del segundo vecino con las funciones del *cluster*.

3.5. Hamiltoniano AIMP relativista de *embedded cluster*

A continuación, a modo de resumen, detallamos la forma del hamiltoniano AIMP utilizado en esta tesis, que incluye efectos relativistas escalares, de acoplamiento espín-órbita y efectos de red tanto clásicos como cuánticos:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{sfss}^{CGWB-AIMP} = & \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{\mu \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \left[-\frac{Z_{\mu}^{eff}}{r_{\mu i}} + \hat{V}_{\mu-core}^{AIMP}(i) \right] \right. \\
& + \hat{h}_{\mu}^{SO}(i) + \sum_{\xi \in host}^{N_{ion}^{host}} \hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i) \left. \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \sum_{j>i}^{N_{val}^{clus}} \frac{1}{r_{ij}} \\
& + \sum_{\mu \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \sum_{\nu(>\mu) \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \frac{Z_{\mu}^{eff} Z_{\nu}^{eff}}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\gamma}^{N_{SF}^P} \delta_{\gamma} | \Phi_{SF,\gamma}^P \rangle \langle \Phi_{SF,\gamma}^P | \quad (3.38)
\end{aligned}$$

En esta expresión del hamiltoniano, los índices i y j se refieren a los N_{val}^{clus} electrones de valencia del *cluster* formado por la impureza y su primera esfera de coordinación, mientras que μ y ν se refieren a los N_{nuc}^{clus} átomos de dicho *cluster*, cada uno con N_{μ}^{core} electrones de core y una carga nuclear efectiva de $Z_{\mu}^{eff} = Z_{\mu} - N_{\mu}^{core}$. El índice ξ indica los N_{ion}^{host} iones del cristal, es decir, todos los iones en el material excepto la impureza y la primera esfera de coordinación.

Los efectos relativistas escalares están incluidos en los términos $\hat{V}_{\mu-core}^{AIMP}(i)$, siendo cada uno de ellos un potencial modelo *ab initio* relativista escalar y monoeléctrico, y representan los efectos de los electrones de *core* del átomo μ junto con los potenciales atómicos de Darwin y masa-velocidad de Cowan y Griffin, actuando sobre los electrones de valencia. La forma de este potencial relativista escalar es:

$$\hat{V}_{\mu-core}^{AIMP}(i) = \frac{1}{r} \sum_k C_k^{\mu} \exp(-\alpha_k^{\mu} r^2) \quad (3.39)$$

$$+ \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \sum_a \sum_b | \chi_{a;lm}^{\mu} \rangle A_{ab;l}^{EMD,\mu} \langle \chi_{b;lm}^{\mu} | \quad (3.40)$$

$$+ \sum_{c \in \mu} (-2\epsilon_c) | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \quad (3.41)$$

donde el primer término representa la aproximación del potencial de Coulomb, el segundo término es la representación del operador de intercambio junto con los operadores relativistas escalares de masa-velocidad y Darwin, y el último término es el operador de proyección para mantener la independencia lineal entre el *core* y la valencia.

El potencial de *embedding* AIMP, $\hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i)$, tiene en cuenta los efectos clásicos y cuánticos del cristal. La contribución de este potencial para cada ión es:

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i) = & -\frac{Q_{\xi}}{r_{\xi i}} + \frac{1}{r_{\xi i}} \sum_k C_k^{\xi} \exp(-\alpha_k^{\xi} r_{\xi i}^2) \\
& + \sum_j \sum_k | \chi_j^{\xi} \rangle A_{j,k}^{\xi} \langle \chi_j^{\xi} | \\
& + \sum_{c \in \xi-ion} D_c^{\xi} | \phi_c^{\xi} \rangle \langle \phi_c^{\xi} | \quad (3.42)
\end{aligned}$$

donde el término $-Q_\xi/r_{\xi i}$ representa el potencial de Coulomb de largo alcance (potencial de Madelung), creado por una carga puntual Q_ξ . Los siguientes dos términos de este potencial modelo son, respectivamente, una aproximación al potencial de Coulomb de corto alcance, representando la corrección del modelo de carga puntual, ya que tiene en cuenta la distribución espacial de la densidad de carga del ión, y la aproximación al operador de intercambio, el cual se deriva del hecho de que el producto generalizado de funciones de onda debe cumplir los principios de antisimetría con respecto al intercambio de electrones entre el *cluster* y los iones de la red. Por último, aparece el operador de proyección, que previene que las funciones de onda del *cluster* colapsen en este ión ξ .

El acoplamiento espín-órbita está representado mediante el siguiente potencial modelo $\hat{h}_\mu^{SO}(i)$, que es un potencial monoeléctrico y se obtiene del operador espín-órbita de Wood-Boring después de utilizar: (1) una representación analítica adecuada de las componentes radiales, producida mediante un ajuste de mínimos cuadrados, y (2) una proyección angular del operador atómico $\hat{\ell}^\mu \hat{s}$. Este potencial modelo tiene la siguiente forma:

$$\hat{h}_\mu^{SO}(i) = \lambda_\mu \sum_{nl \in \mu-val} \frac{\sum_k B_k^{nl,\mu} \exp(-\beta_k^{nl,\mu} r_{\mu i}^2)}{r_{\mu i}^2} \times \hat{O}_\ell^\mu \hat{\ell}^\mu \hat{s} \hat{O}_\ell^\mu \quad (3.43)$$

donde λ_μ es un factor de escala ya que el operador de acoplamiento espín-órbita de Wood-Boring da lugar a una sobrestimación sistemática de las constantes de acoplamiento atómicas de en torno al 10 %.⁵⁵ Por tanto, en este trabajo usaremos un factor de $\lambda = 0.9$. El operador angular \hat{O}_ℓ^μ está definido en términos de los armónicos esféricos centrados en μ . Por último, tenemos el operador de desplazamiento de estados independientes del espín (operador de *spin-free-state-shifting*):

$$\sum_{\gamma}^{N_{SF}^P} \delta_\gamma | \Phi_{SF,\gamma}^P \rangle \langle \Phi_{SF,\gamma}^P | \quad (3.44)$$

que permite transferir los efectos de correlación electrónica a partir de un cálculo de alto nivel sin incluir el acoplamiento espín-órbita, en un espacio configuracional grande, G , a un cálculo más sencillo con un hamiltoniano espín-órbita en un espacio configuracional pequeño, P .

En los cálculos independientes del espín utilizamos el hamiltoniano Cowan-Griffin-AIMP, que es igual al que acabamos de describir pero sin el término de acoplamiento espín-órbita y el operador de desplazamiento *sfss*:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{CG-AIMP} = & \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{\mu \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \left[-\frac{Z_\mu^{eff}}{r_{\mu i}} + \hat{V}_{\mu-core}^{AIMP}(i) \right] \right. \\ & + \left. \sum_{\xi \in host}^{N_{ion}^{host}} \hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i) \right\} + \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \sum_{j>i}^{N_{val}^{clus}} \frac{1}{r_{ij}} \\ & + \sum_{\mu \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \sum_{\nu(>\mu) \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \frac{Z_\mu^{eff} Z_\nu^{eff}}{R_{\mu\nu}} \end{aligned} \quad (3.45)$$

Capítulo 4

Métodos Multiconfiguracionales

4.1. Introducción

Utilizando el método AIMP descrito en el apartado anterior, vamos a ser capaces de realizar cálculos en estado sólido utilizando los métodos cuánticos moleculares que se usan habitualmente en fase gaseosa. Entre éstos, vamos a necesitar métodos adecuados para la descripción de un gran número de estados muy cercanos en energía, es decir, necesitamos métodos que tengan en cuenta la naturaleza multiconfiguracional de la función de onda.

En este capítulo se van a exponer los siguientes métodos, utilizados en esta tesis: el método de campo autoconsistente de espacio activo completo, CASSCF,⁷³⁻⁷⁵ para la correlación estática, y el método de perturbaciones multiconfiguracional a segundo orden, CASPT2,^{76,77} para la correlación electrónica dinámica. También detallaremos la forma que presentan la energía y la función de onda monoconfiguracionales. Para ello partimos de la ecuación fundamental de la química cuántica, la ecuación de Schrödinger:⁷⁸

$$\hat{H}_{mol}\Phi_{mol} = E_{mol}\Phi_{mol} \quad (4.1)$$

donde el operador hamiltoniano presenta la siguiente forma:

$$\hat{H}_{mol}(q, Q) = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M} \hat{\nabla}_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{eZ_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (4.2)$$

Para estudiar la estructura electrónica, suponemos que los movimientos electrónicos y nucleares están desacoplados: aproximación de Born-Oppenheimer,⁷⁹ basada en la gran diferencia de masa entre núcleos y electrones, siendo éstos mucho más ligeros y, en consecuencia, mucho más veloces. Así, estudiamos el movimiento electrónico en una molécula con los núcleos fijos en un colectivo de coordenadas. El operador hamiltoniano para el movimiento electrónico es entonces:

$$\hat{H}_{el}(q; Q) = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{eZ_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.3)$$

La energía de repulsión internuclear es una constante que a veces no se incluye en el hamiltoniano. La ecuación de Schrödinger que involucra al hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{el}(q; Q)\Phi_{el}(q; Q) = E_{el}(Q)\Phi_{el}(q; Q) \quad (4.4)$$

se resuelve para cada configuración nuclear Q , obteniéndose una función electrónica, $\Phi_{el}(q; Q)$, y una energía total, $E_{el,tot}(Q)$, igual a la energía electrónica para cada configuración nuclear más el potencial de repulsión internuclear:

$$E_{el,tot}(Q) = E_{el}(Q) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (4.5)$$

Las primeras aplicaciones se centraron en el estudio del enlace químico, mediante el desarrollo de la teoría de orbitales moleculares y del enlace de valencia. Poco más tarde, Hartree y Fock propusieron el **método del campo autoconsistente, SCF**,^{80,81} punto de partida de los cálculos *ab initio* actuales que, no obstante, no llegaría a ser operativo hasta el desarrollo del método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO):^{82,83} los orbitales moleculares se desarrollan en términos de un conjunto de base de orbitales atómicos y la función de onda describiendo el sistema de N electrones se formula en un conjunto de base formado por determinantes construidos como productos antisimetrizados normalizados de orbitales moleculares (determinantes de Slater). La solución de la ecuación de Schrödinger será exacta si la base de orbitales atómicos es completa y se consideran todos los posibles determinantes que se pueden obtener a partir de todas las posibles ocupaciones de los correspondientes orbitales moleculares. Obviamente, este tipo de cálculos no son viables y en la práctica la base debe truncarse. No obstante, si se consideran todas las funciones N -electrónicas posibles dentro de la base finita, se puede resolver la ecuación de valores propios en ese espacio. Este tipo de cálculos se denomina **interacción de configuraciones** completa (*full configuration interaction*, FCI) y las soluciones obtenidas son las exactas para el espacio generado por la base dada. Desafortunadamente, los cálculos FCI están muy limitados y es necesario limitar también el espacio de funciones multielectrónicas. Estos dos tipos de truncaciones son las fuentes de imprecisión más importantes en los cálculos quimicocuánticos.

La descripción de estados electrónicos excitados requiere de varias configuraciones (determinantes de Slater), por tanto es lógico estimar que un método quimicocuántico truncado en el espacio N -electrónico que pretenda aproximarse a la descripción cuantitativa de situaciones en las que más de una configuración son relevantes, deba contemplar la naturaleza multiconfiguracional de la estructura electrónica. Una forma de hacerlo es mediante la aproximación de **campo autoconsistente multiconfiguracional**⁸⁴ (*multiconfigurational self-consistent field*, MCSCF), incluyendo explícitamente varias configuraciones en el proceso SCF, llevándose a cabo la determinación óptima tanto de los coeficientes de la expansión como de los orbitales implicados en la misma. En el caso de tener una única configuración, el proceso MCSCF sería equivalente al método SCF, desarrollado por Hartree y Fock.

En las siguientes secciones vamos a mostrar en detalle las técnicas computacionales multiconfiguracionales. Para ello, primero desarrollaremos la expresión de la energía en términos de integrales mono y bielectrónicas y a continuación expondremos el método CASSCF, método en el que se selecciona el número de configuraciones electrónicas que se van a incluir en la función de onda, de manera que tiene en cuenta de manera eficaz el efecto de la correlación electrónica no dinámica, y el método CASPT2, basado en la teoría de perturbaciones multiconfiguracional, que utiliza como función de orden cero la función CASSCF y es utilizado para describir la correlación electrónica dinámica.

4.2. Función de onda y energía multiconfiguracionales

El proceso de optimización multiconfiguracional es el último paso en el proceso computacional que da lugar a la función MCSCF. En general, el cálculo comienza con la selección de una base de orbitales atómicos en la cual se desarrollan los orbitales moleculares. Por tanto, el primer paso computacional es calcular las integrales mono y bielectrónicas, que serán usadas para construir las matrices de Fock, necesarias para poder obtener la expresión de la energía y sus derivadas con respecto a parámetros variacionales.

4.2.1. Operadores y elementos de matriz

Para representar los operadores mecanocuánticos en el espacio generado por los determinantes de Slater, vamos a utilizar el formalismo de la segunda cuantización. Así, podemos expresar un operador monoeléctrico de la siguiente forma:

$$\hat{F} = \sum_i \sum_j F_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad (4.6)$$

donde \hat{a}_i^\dagger y \hat{a}_j son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente, y F_{ij} es el elemento de matriz del operador en la base de espinorbitales:

$$F_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}) \hat{F}(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (4.7)$$

\mathbf{x} equivale a las coordenadas espaciales y de espín: $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, s\}$. Si suponemos que el operador es independiente del espín, utilizando el siguiente operador de excitación promediado para el espín:

$$\hat{E}_{ij} = \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \quad (4.8)$$

podemos expresar \hat{F} en términos de dichos operadores de excitación \hat{E}_{ij} :

$$\hat{F} = \sum_i \sum_j [F_{ij} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + F_{ij} \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta}] = \sum_i \sum_j F_{ij} \hat{E}_{ij} \quad (4.9)$$

donde la suma recorre ahora orbitales y las integrales F_{ij} están definidas en la base de orbitales. Un elemento de matriz entre dos determinantes de Slater, $|m\rangle$ y $|n\rangle$, puede expresarse de la siguiente manera:

$$\langle m | \hat{F} | n \rangle = \sum_i \sum_j F_{ij} \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle = \sum_i \sum_j F_{ij} D_{ij}^{mn} \quad (4.10)$$

donde $D_{ij}^{mn} = \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle$ son los denominados coeficientes de acoplamiento monoeléctricos, y para determinantes de Slater presentan los valores -1, 0, 1 o 2. Los elementos diagonales son iguales al número de ocupación del orbital i si $m = n$; el resto son cero. Esto indica una relación entre los coeficientes de acoplamiento y la matriz de densidad reducida de primer orden. De hecho, para una función de onda CI de la forma $|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle$, la matriz de densidad reducida de primer orden se puede escribir como:

$$D_{ij} = \langle \Psi | \hat{E}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n D_{ij}^{mn} \quad (4.11)$$

A continuación estudiamos los operadores bielectrónicos. En general pueden ser representados en la base de operadores de la siguiente manera:

$$\hat{G} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l g_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j \quad (4.12)$$

donde

$$g_{ijkl} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \hat{G}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.13)$$

El único operador bielectrónico que se va a utilizar es el operador de repulsión interelectrónica $\frac{1}{r_{12}}$. Este operador es independiente del espín y, tras una serie de manipulaciones, se puede expresar como:

$$\hat{G} = \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (4.14)$$

donde la suma ahora es sobre orbitales moleculares y la integral se define como:

$$g_{ijkl} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k^*(\mathbf{r}_2) \varphi_l(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \quad (4.15)$$

Al igual que hicimos con los operadores monolectrónicos, podemos obtener los elementos de matriz entre determinantes Slater para este operador bielectrónico:

$$\langle m | \hat{G} | n \rangle = \sum_{i,j,k,l} G_{ijkl} P_{ijkl}^{mn} \quad (4.16)$$

donde los coeficientes de acoplamiento bielectrónicos, P_{ijkl}^{mn} , se definen como:

$$P_{ijkl}^{mn} = \frac{1}{2} \langle m | (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) | n \rangle \quad (4.17)$$

A continuación podemos escribir la matriz de densidad reducida de segundo orden para la función de onda $|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle$ como:

$$P_{ijkl} = \sum_{m,n} c_m^* c_n P_{ijkl}^{mn} \quad (4.18)$$

Finalmente, utilizando el formalismo desarrollado anteriormente, podemos expresar el hamiltoniano en la base de operadores construida a partir de los operadores de excitación \hat{E}_{ij} :

$$\hat{H} = \sum_{i,j} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (4.19)$$

Aquí, h_{ij} representa las integrales monolectrónicas, incluyendo la energía cinética y los términos de atracción electrón-núcleo, y g_{ijkl} denota las integrales de repulsión bielectrónica definidas en (4.15).

Para una función de onda tipo CI, obtenemos la energía como el valor esperado del hamiltoniano:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} P_{ijkl} \quad (4.20)$$

Esta expresión de la energía es la base para el desarrollo de los métodos de optimización multiconfiguracionales. Es importante mencionar que la información sobre los orbitales moleculares (los coeficientes) está contenida totalmente en las integrales mono y bielectrónicas, mientras que las matrices de densidad \mathbf{D} y \mathbf{P} contienen la información sobre los coeficientes CI.

4.2.2. Operadores exponenciales y transformaciones orbitales

Los parámetros que vamos a variar en la expresión (4.20) durante el proceso de optimización son los coeficientes CI y los orbitales moleculares. Estas variaciones son rotaciones en un espacio vectorial ortonormal. Por ejemplo, la variación de los orbitales moleculares corresponde a una transformación unitaria de los orbitales originales en unos nuevos:

$$\varphi' = \varphi U \quad (4.21)$$

donde φ es un vector fila que contiene a los orbitales moleculares originales mientras que φ' son los orbitales transformados. U es una matriz unitaria. La transformación de los espinorbitales correspondiente se lleva a cabo multiplicando la ecuación (4.21) por las funciones de espín α o β . Cuando transformamos los espinorbitales, los operadores de creación y aniquilación van a cambiar también, de tal manera que los operadores transformados pueden ser expresados de la siguiente manera:

$$\hat{a}'_i = e^{-\hat{T}} \hat{a}_i e^{\hat{T}} \quad (4.22)$$

$$\hat{a}'^\dagger_i = e^{-\hat{T}} \hat{a}^\dagger_i e^{\hat{T}} \quad (4.23)$$

donde \hat{T} es un operador antihermítico que presenta la siguiente forma:

$$\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} \hat{a}^\dagger_i \hat{a}_j \quad (4.24)$$

Si promediamos para el espín podemos expresarlo en términos de operadores de excitación:

$$\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} \hat{E}_{ij} \quad (4.25)$$

La correspondiente matriz de representación en cualquier base es antihermítica y cumple: $\mathbf{T}^\dagger = -\mathbf{T}$. Podemos, entonces, identificar la matriz unitaria: $U = e^{-\mathbf{T}}$, ya que cualquier matriz unitaria puede expresarse como la exponencial de una matriz antihermítica.

Conocidas las relaciones de transformación de los operadores de creación y aniquilación, podemos usarlas para expresar un determinante de Slater arbitrario en la nueva base en términos de determinantes en la base original. Para ello, generamos el determinante de Slater aplicando una serie de operadores de creación sobre el estado vacío $|vac\rangle$:

$$\begin{aligned} |m'\rangle &= \hat{a}'^\dagger_i \hat{a}'^\dagger_j \hat{a}'^\dagger_k \dots |vac\rangle = e^{-\hat{T}} \hat{a}^\dagger_i e^{\hat{T}} e^{-\hat{T}} \hat{a}^\dagger_j e^{\hat{T}} \dots |vac\rangle \\ &= e^{-\hat{T}} \hat{a}^\dagger_i \hat{a}^\dagger_j \hat{a}^\dagger_k \dots |vac\rangle = e^{-\hat{T}} |m\rangle \end{aligned} \quad (4.26)$$

Esta relación es fundamental porque muestra que la transformación orbital en un determinante de Slater se puede llevar a cabo simplemente aplicando el operador $e^{-\hat{T}}$ sobre el determinante. Hasta ahora hemos considerado transformaciones en los espinorbitales,

pero en la práctica sólo transformaremos la parte espacial (los orbitales moleculares); para ver cómo afecta esto al operador \hat{T} , construimos los espinorbitales de la siguiente manera: $\phi = (\varphi_\alpha, \varphi_\beta)$, de forma que la matriz \mathbf{T} puede ser expresada como una colección de cuatro submatrices correspondientes a las transformaciones entre los dos bloques de espinorbitales:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}_{\alpha\alpha} & \mathbf{T}_{\alpha\beta} \\ \mathbf{T}_{\beta\alpha} & \mathbf{T}_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

Cada elemento T_{ij} describe la rotación unitaria de los orbitales moleculares a través de $\mathbf{U} = e^{-\mathbf{T}}$. Sólo consideraremos orbitales moleculares reales, luego la matriz \mathbf{T} es real y antisimétrica ($T_{ij} = -T_{ji}$), con lo cual podemos reescribir (4.24) como:

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}) = \sum_{i>j} T_{ij} \hat{E}_{ij}^- \quad (4.28)$$

por tanto, una rotación ortogonal orbital viene descrita por los operadores $\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}$.

Los parámetros variacionales para la parte CI de la función de onda se pueden tomar como los coeficientes C_m en la expansión de la función MCSCF, que escribiremos como:

$$|0\rangle = \sum_m C_m |m\rangle \quad (4.29)$$

Usamos ahora como espacio variacional el complementario al MCSCF y lo definimos como un conjunto de estados $|K\rangle$ expandidos en el mismo conjunto de base, $|m\rangle$, que el utilizado en la expansión de $|0\rangle$:

$$|K\rangle = \sum_m C_m^K |m\rangle \quad (4.30)$$

A cada estado $|K\rangle$ le corresponde un parámetro variacional que describe la contribución de dicho estado en la variación del estado $|0\rangle$ multiconfiguracional. Esta variación se puede describir como una rotación unitaria entre el estado MCSCF y el espacio complementario. El operador que realiza esta rotación se contruye de la misma forma que el construido para rotaciones orbitales. Para ello, primero definimos un operador de reemplazamiento antisimétrico:

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|K\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle K|) \quad (4.31)$$

donde S_{K0} son parámetros variacionales y $\mathbf{S}^\dagger = -\mathbf{S}$. Así, el correspondiente operador unitario es $e^{\hat{S}}$ y una transformación unitaria de la función $|0\rangle$ se obtiene de la siguiente forma:

$$|0'\rangle = e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (4.32)$$

En resumen, hemos visto que la rotación de los orbitales se lleva a cabo aplicando el operador $e^{\hat{T}}$ y la variación de los coeficientes CI mediante el operador $e^{\hat{S}}$, de modo que una variación del estado multiconfiguracional MCSCF puede ser escrita como:

$$|0'\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (4.33)$$

El orden de los operadores no es arbitrario ya que no conmutan, pero el resultado final es independiente del orden de aplicación, con lo cual se elige aquél que da lugar a expresiones más sencillas.

La energía se obtiene como una función de los parámetros de rotación \mathbf{T} y \mathbf{S} de la siguiente manera:

$$E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) = \langle 0 | e^{-\hat{S}} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} | 0 \rangle \quad (4.34)$$

El objetivo es encontrar \mathbf{T} y \mathbf{S} de tal manera que la energía sea estacionaria. Es decir: $\delta E / \delta T = 0$ y $\delta E / \delta S = 0$.

Existen diversos métodos para la optimización de los parámetros variacionales de la función MCSCF. El más utilizado es el método de Newton-Raphson, en el que la energía se expande como una serie de Taylor en dichos parámetros variacionales hasta segundo orden.

4.3. Método del Campo Autoconsistente de Espacio Activo Completo (CASSCF)

Uno de los problemas que se plantean cuando se quiere realizar un cálculo MCSCF es la construcción de la función de onda, ya que el problema del conjunto de base es similar en cálculos SCF y se resuelve construyendo librerías con bases de diferentes calidades que hayan demostrado ser adecuadas.

En los métodos SCF se utiliza un único determinante donde los orbitales ocupados se han determinado mediante un procedimiento de optimización, pero en la teoría MCSCF hay que decidir previamente la estructura preliminar de la función de onda, lo que implica un conocimiento previo de la estructura electrónica. En situaciones de enlace normales, este conocimiento no es muy difícil de adquirir, pero en situaciones más complejas como estados de transición o estados excitados puede ser difícil establecer a priori cuáles son las configuraciones electrónicas más importantes que se deben incluir en la función MCSCF. Este problema es en gran parte resuelto por el método CASSCF,⁷³⁻⁷⁵ que se reduce a definir un conjunto de orbitales activos que describen efectos de cuasidegeneración. Generalmente, la elección de estos orbitales es bastante obvia, aunque hay casos en los que no es así y deben hacerse distintas elecciones previas.

El método CASSCF es el más usado de los métodos MCSCF y se basa en la separación de los orbitales en bloques, dependiendo de cómo se usen en la construcción de la función de onda. Definimos, para cada bloque de simetría, los siguientes bloques:

1. Orbitales inactivos
2. Orbitales activos
3. Orbitales externos

Los orbitales activos e inactivos presentan ocupación en la función de onda, mientras que los externos (virtuales o secundarios) se extienden por todo el resto del espacio orbital definido por el conjunto de base con el que se construyeron los orbitales moleculares. Los

orbitales inactivos permanecen doblemente ocupados en todas las configuraciones usadas para construir la función CASSCF, por tanto el número de electrones en dichos orbitales es el doble del número de orbitales inactivos; el resto de electrones (electrones activos) ocuparán los orbitales activos.

La función de onda total está constituida por una combinación lineal de todas las configuraciones en el espacio N-electrónico, que cumple todos los requerimientos de simetría espacial y de espín. En este sentido es completa dentro del espacio configuracional formado por los orbitales activos. Los orbitales inactivos representan una especie de “mar SCF” en el cual los electrones activos se mueven. Es obvio que estos orbitales inactivos se deben escoger de tal manera que no se espere que contribuyan a los efectos de correlación.

La mayor dificultad técnica inherente al método CASSCF es el tamaño de la expansión CI completa, N_{CAS} , que se calcula por la fórmula de Weyl, la cual expresa la dimensión de la representación irreducible del grupo unitario asociado, $U(n)$, con n orbitales activos, N electrones activos y un espín total S :

$$N_{CAS} = \frac{2s+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1} \quad (4.35)$$

Este número crece rápidamente en función del tamaño n del espacio activo, por lo tanto este espacio debe ser limitado. En la práctica, este límite suele estar alrededor de $n = 10 - 12$ orbitales.

4.3.1. Estados excitados: métodos CASSI y SA-CASSCF

El mayor obstáculo cuando se usa la aproximación MCSCF en el estudio de estados excitados ha sido el problema de la ortogonalidad. Si los cálculos multiconfiguracionales se realizan en dos estados electrónicos de la misma simetría, las funciones de onda resultantes no van a ser ortogonales entre sí. Independientemente de la simetría, los dos conjuntos de orbitales también van a ser diferentes. Idealmente se podría pensar en llevar a cabo el cálculo en el estado excitado con la condición de que permanezca ortogonal a los estados más bajos con la misma simetría, pero esto es un problema computacional todavía prácticamente insalvable. Una alternativa para obtener funciones ortogonales a partir de funciones CASSCF obtenidas independientemente, es el método CASSI (CAS State Interaction).⁸⁵ Este método consiste en la resolución de la ecuación de Schrödinger en un espacio formado por funciones obtenidas mediante un cálculo CASSCF, obteniéndose de este modo un conjunto de funciones ortogonales. Esto es útil en situaciones en las que dos estados interaccionan muy fuertemente, caso que se suele producir en el estudio de metales de transición, donde aparecen estados muy cercanos asociados a configuraciones distintas.

Los cálculos en estados excitados son más complicados que los de estados fundamentales, especialmente cuando el estado excitado no es el más bajo en su simetría. La selección del estado a estudiar tampoco es obvio porque pueden existir estados excitados con diferente origen. En estos casos, el procedimiento más seguro es empezar optimizando los orbitales para la energía promedio de un número de estados excitados, suficientemente grande para incluir el estado de interés. Comenzamos definiendo un funcional de energía que es un promedio de los distintos estados:

$$E_{aver} = \sum_i \omega_i E_i \quad (4.36)$$

donde ω_I son los factores de peso relativos a cada estado. Si introducimos la expresión general de la energía (4.20) en la ecuación anterior, podemos utilizar todo el formalismo descrito previamente, simplemente teniendo en cuenta que ahora tenemos que optimizar más de un vector CI. Este es el denominado método SA-CASSCF (*state-average* CASSCF).⁷³⁻⁷⁵

El resultado en este tipo de cálculos es un conjunto de orbitales y M funciones CI. Normalmente es posible ahora identificar la raíz de interés y realizar un cálculo MCSCF para esta raíz específica.

No se debe esperar de un cálculo CASSCF resultados muy precisos en cuanto a energías debido a que los efectos de correlación dinámica son distintos en los estados excitados y si no son tenidos en cuenta, se pueden obtener errores de hasta 1-2 eV. Una solución a este problema viene dada por una aproximación basada en un cálculo CASSCF más teoría de perturbaciones a segundo orden, y será descrita en el siguiente apartado.

4.4. Teoría de Perturbaciones Multiconfiguracional a Segundo Orden (CASPT2)

Hasta ahora hemos descrito un método multiconfiguracional para abordar problemas en los que la función de onda está compuesta por configuraciones electrónicas que interactúan fuertemente entre ellas. Pero además es necesario tratar el problema de la correlación dinámica, necesaria para obtener resultados cuantitativos. El tratamiento más preciso de la correlación a partir de una referencia monoconfiguracional, es la teoría de *coupled cluster*. El desarrollo de esta teoría basada en una función de referencia multiconfiguracional sería la extensión natural para el caso de estados degenerados, pero no ha sido posible desarrollar un método en esta dirección con resultados tan precisos como los producidos en un cálculo *coupled cluster* usual.

El primer tratamiento de la correlación dinámica multiconfiguracional se llevó a cabo con el método CI multirreferencial (MRCI), el cual aproxima la función de onda como una expansión en todas las posibles simples y dobles excitaciones con respecto a un conjunto de referencia previamente escogido:

$$\Psi = \sum_I \left(C_I \Phi_I + \sum_{i,a} C_{Iia} \Phi_{Iia} + \sum_{i,a,j,b} C_{Iiajb} \Phi_{Iiajb} \right) \quad (4.37)$$

donde I indica el conjunto de configuraciones de referencia Φ_I . Esta aproximación, para sistemas grandes genera problemas computacionales, por ello este método es usado hoy en día para obtener resultados precisos en moléculas pequeñas.

En este apartado se va a discutir una aproximación basada en la teoría de perturbaciones, que ha demostrado ser muy precisa en muchas aplicaciones, entre ellas en la espectroscopia electrónica. Es el método CASPT2.^{76,77} Su planteamiento es sencillo: partiendo de una función de referencia CASSCF, los efectos de correlación dinámica se estiman usando teoría de perturbaciones a segundo orden, que resumiremos brevemente en el apartado siguiente.

4.4.1. Teoría de perturbaciones

Empezaremos dividiendo el hamiltoniano en una parte de orden cero más una perturbación cuya aplicación viene determinada por un parámetro λ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (4.38)$$

La función de onda y la energía se desarrollan de la misma forma de modo que asumimos que el término de orden cero, Ψ_0 , es una autofunción de \hat{H}_0 con un autovalor igual a E_0 :

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \\ E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \end{aligned} \quad (4.39)$$

Si insertamos las ecuaciones (4.38) y (4.39) en la ecuación de Schrödinger y agrupamos términos con el mismo exponente en λ , tenemos:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle &= E_0 | \Psi_0 \rangle \\ (\hat{H}_0 - E_0) | \Psi_1 \rangle &= (E_1 - \hat{H}_1) | \Psi_0 \rangle \\ (\hat{H}_0 - E_0) | \Psi_2 \rangle &= (E_1 - \hat{H}_1) | \Psi_1 \rangle + E_2 | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (4.40)$$

Si asumimos que se cumple la llamada normalización intermedia de la función de onda total: $\langle \Psi | \Psi_0 \rangle = 1$, entonces las funciones de onda perturbadas son ortogonales a la función de orden cero: $\langle \Psi_0 | \Psi_i \rangle = \delta_{i0}$. Usando esta propiedad, llegamos a las siguientes expresiones para las energías hasta segundo orden:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle \\ E_1 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle \\ E_2 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \end{aligned} \quad (4.41)$$

En este punto podemos examinar con más detalle el llamado método Møller-Plesset a segundo orden (MP2),⁸⁶ basado en una función de referencia tipo Hartree-Fock, es decir, asumimos que Ψ_0 es un único determinante. Construimos el hamiltoniano de tal modo que tenga a Ψ_0 como función propia y a E_0 como valor propio:

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X \quad (4.42)$$

donde $\hat{P}_0 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$ es un operador de proyección sobre la función de referencia, \hat{P}_X es el operador de proyección correspondiente al resto del espacio de configuraciones y \hat{F} es una suma de operadores de Fock unipartícula:

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (4.43)$$

Para resolver la ecuación de primer orden, desarrollamos la función de onda a primer orden en configuraciones:

$$\Psi_1 = \sum_{\mu} C_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (4.44)$$

donde la suma barre todas los determinantes de Slater (configuraciones) en el espacio CI generado por los espinorbitales, excepto el determinante de Hartree-Fock. Todas estas funciones son autofunciones de \hat{H}_0 con autovalores iguales a la suma de las energías orbitales

de los espinorbitales ocupados en un determinante dado. Llamaremos a ese autovalor E_μ . Si insertamos (4.44) en la ecuación para Ψ_1 en (4.40), obtenemos la expresión para los coeficientes de la expansión a primer orden:

$$C_\mu = -\frac{\langle \Phi_\mu | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle}{E_\mu - E_0} \quad (4.45)$$

Observamos que en el numerador aparece la interacción entre la configuración Φ_μ y la función de referencia Hartree-Fock, Ψ_0 , por tanto sólo aquellas configuraciones para las cuales este elemento sea distinto de cero serán incluidas en la expansión de la función de onda a primer orden. Las excitaciones simples no tendrán contribución porque Ψ_0 cumple el teorema de Brillouin, con lo cual podemos escribir la función a primer orden:

$$\Psi_1 = \sum_{i>j, a>b} C_{ijab} \Psi_{ij \rightarrow ab} \quad (4.46)$$

donde i, j son espinorbitales ocupados y a, b virtuales. Entonces los coeficientes vienen dados por la expresión:

$$C_{ijab}^{(1)} = -\frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_{ij \rightarrow ab} \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j)} \quad (4.47)$$

y la energía a segundo orden:

$$E_2 = -\frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_{ij \rightarrow ab} \rangle|^2}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j)} \quad (4.48)$$

Esta expresión es bastante simple y puede ser programada bastante eficientemente.

4.4.2. Teoría de perturbaciones multiconfiguracional

Como función de referencia, $|\Psi_0\rangle$, tomaremos una función de onda CAS. Así, el hamiltoniano de orden cero lo escogemos de manera similar al de la ecuación (4.42):

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X \quad (4.49)$$

donde el espacio CI ha sido dividido en cuatro subespacios:

1. V_0 , espacio expandido por la función de referencia: $\Psi_0 = |CASSCF\rangle = |0\rangle$;
2. V_K , espacio ortogonal a Ψ_0 en el subespacio CAS CI complementario: $|K\rangle$;
3. V_{SD} , espacio expandido en todas las excitaciones simples y dobles con respecto a la referencia CAS: $|pqrs\rangle = \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} |\Psi_0\rangle$;
4. V_{TQ} , resto del espacio CI: $|X\rangle$.

Según la definición del hamiltoniano de orden cero dada en (4.49), sólo aquellas configuraciones que interaccionen directamente con la función CAS de referencia deben ser incluidas en la función de onda a primer orden. Todas ellas pertenecerán al espacio V_{SD} . Entonces:

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= \sum_{p,q,r,s} C_{pqrs} |pqrs\rangle \\ |pqrs\rangle &= \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} |\Psi_0\rangle \end{aligned} \quad (4.50)$$

donde todos los subíndices p, q, r, s no pueden ser activos porque la función generada pertenecería entonces al espacio K . Es decir, no son necesarias todas las funciones que generan los operadores \hat{E}_{pq} y \hat{E}_{rs} , luego todas las simples y dobles excitaciones van a estar incluidas en la función de onda excepto aquellas que tienen los cuatro índices en el espacio activo, que al pertenecer al espacio K no interaccionarán con $|\Psi_0\rangle$.

Los orbitales se subdividen en cuatro tipos

- Congelados: doblemente ocupados; no se correlacionan y no aparecen explícitamente.
- Inactivos (i, j, k, l, \dots): doblemente ocupados en $|\Psi_0\rangle$.
- Activos (t, u, v, x, \dots): con cualquier número de ocupación en $|\Psi_0\rangle$ entre 0 y 2.
- Secundarios (a, b, c, d, \dots): no ocupados en $|\Psi_0\rangle$.

Las funciones necesarias en la expansión de la función de onda de primer orden se pueden dividir en ocho grupos, generados a partir de operadores de excitación promediados para el espín:

- Excitaciones internas, con ningún índice secundario:
 $A : \hat{E}_{ti}\hat{E}_{uv} |\Psi_0\rangle$
 $B : \hat{E}_{ti}\hat{E}_{uj} |\Psi_0\rangle$
- Excitaciones semiinternas, con un sólo índice secundario:
 $C : \hat{E}_{at}\hat{E}_{uv} |\Psi_0\rangle$
 $D : \hat{E}_{ai}\hat{E}_{tu} |\Psi_0\rangle; \hat{E}_{ti}\hat{E}_{au} |\Psi_0\rangle$
 $E : \hat{E}_{ti}\hat{E}_{aj} |\Psi_0\rangle$
- Excitaciones externas, con dos índices secundarios:
 $F : \hat{E}_{at}\hat{E}_{bu} |\Psi_0\rangle$
 $G : \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bt} |\Psi_0\rangle$
 $H : \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bj} |\Psi_0\rangle$

Hasta ahora no hemos definido explícitamente el operador \hat{F} , que es un operador del tipo de Fock, pero generalizado, el cual podemos expresar como una suma de la parte diagonal, \hat{F}_D , y la no diagonal, \hat{F}_N :

$$\hat{F} = \hat{F}_D + \hat{F}_N \quad (4.51)$$

En la sección anterior vimos que este operador tenía la forma general:

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (4.52)$$

donde

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} [\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pq | rs \rangle] \quad (4.53)$$

y \mathbf{D} es la matriz densidad unipartícula. Elegiremos \hat{F} de tal forma que, para los orbitales inactivos y secundarios, sus elementos diagonales correspondan a las energías orbitales (como en el teorema de Koopmans).

La función de onda CASSCF es invariante con respecto a rotaciones entre los orbitales inactivos, los activos y los secundarios, y podemos utilizar esta propiedad para simplificar la matriz \mathbf{f} . Escogemos tres subconjuntos de orbitales tales que esta matriz sea diagonal dentro de cada uno de esos subconjuntos, y podemos expresar el operador \hat{F} como:

$$\begin{aligned}\hat{F} &= \sum_i \epsilon_i \hat{E}_{ii} + \sum_t \epsilon_t \hat{E}_{tt} + \sum_a \epsilon_a \hat{E}_{aa} \\ &+ \sum_{i,t} f_{ti} [\hat{E}_{it} + \hat{E}_{ti}] + \sum_{i,a} f_{ai} [\hat{E}_{ia} + \hat{E}_{ai}] \\ &+ \sum_{t,a} f_{at} [\hat{E}_{ta} + \hat{E}_{at}]\end{aligned}\quad (4.54)$$

en la que $\epsilon_i = f_{ii}$ y donde i se refiere a orbitales inactivos, t a orbitales activos y a a orbitales externos.

Los elementos de la matriz \mathbf{F} son bastante complicados; presentan la siguiente estructura general:

$$\langle pqr s | \hat{F} | p'q'r's' \rangle = \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta} \langle \Psi_0 | \hat{E}_{sr} \hat{E}_{qp} \hat{E}_{\alpha\beta} \hat{E}_{p'q'} \hat{E}_{r's'} | \Psi_0 \rangle \quad (4.55)$$

Para evaluar estos elementos de matriz necesitamos conocer las matrices de densidad a primer, segundo, tercero y cuarto orden de la función de referencia CAS. Las matrices de cuarto orden aparecerán cuando α y β sean ambos activos. Esta parte de la matriz de Fock es diagonal ($\alpha = \beta$), lo que simplifica el cálculo. La evaluación de estas matrices es lo que más gasto computacional produce en los cálculos CASPT2, sobre todo cuando el espacio activo es grande (más de diez orbitales).

Este método nos da la posibilidad de elegir distintos hamiltonianos de orden cero, dependiendo de la definición el espacio de configuraciones y los subespacios de los que consta. Este hamiltoniano presenta, sin embargo, un error sistemático en el cálculo de propiedades como energías de enlace y de excitación, dando lugar a una ligera subestimación de estas propiedades. Este error es debido a una descripción desequilibrada del hamiltoniano de orden cero para una estructura electrónica de capa cerrada en comparación con estructuras que poseen electrones desapareados. Aunque este error sistemático es muy pequeño, es posible corregirlo introduciendo un parámetro de desplazamiento en el hamiltoniano, denominado IPEA, que modifica la energía de los orbitales activos de modo que sea más parecida al potencial de ionización (IP) para aquellos desde donde se hacen excitaciones y a la afinidad electrónica (EA) para aquellos a los cuales se excita.⁸⁷

4.4.3. Método MS-CASPT2

El método *multi state* CASPT2 (MS-CASPT2)^{88,89} representa una extensión del método CASPT2 para el tratamiento de perturbaciones con varios estados de referencia. El método CASPT2 puede ser inadecuado, por ejemplo, cuando dos estados electrónicos estén energéticamente muy próximos y la correlación dinámica afecte en gran medida su interacción, como cuando se produce un cruce evitado.

En el método CASPT2, el espacio de referencia V_0 es monodimensional y está formado por el estado de referencia CASSCF, que es autofunción de \hat{H}_0 . El método MS-CASPT2

utiliza un espacio de referencia multidimensional formado por dos o más estados CASSCF. Se construye un hamiltoniano efectivo donde todos los elementos diagonales corresponden a las energías CASPT2 y los elementos fuera de la diagonal contemplan el acoplamiento a segundo orden en la energía de correlación dinámica de los estados de interés. De este modo, todos los estados de una simetría dada se pueden tratar simultáneamente, incluyendo los efectos de correlación sobre las funciones de referencia CASSCF.

Capítulo 5

Métodos Relativistas

5.1. Introducción

La mayoría de los cálculos quimicocuánticos están basados en la ecuación de Schrödinger no relativista, aunque es de sobra aceptado que un estudio químico riguroso debe estar basado en teoría cuántica relativista. Así, el problema del espín se introduce de forma cualitativa y casos como los acoplamientos espín-órbita o espín-espín se incluyen como perturbaciones. Para átomos ligeros, estos términos dan lugar a correcciones en la energía lo suficientemente pequeñas como para no afectar en la mayoría de sus propiedades químicas. Pero en elementos pesados, la situación es distinta; la importancia de estos términos crece de manera que se convierten en comparables con las energías de enlace para elementos como el oro y más pesados.⁹⁰ Esto es debido a que los efectos relativistas en las energías y otras cantidades físicas se incrementan con la cuarta potencia de la carga nuclear, Z .

El efecto relativista más común es, probablemente, el incremento de masa de la partícula cuando ésta adquiere velocidades cercanas a la de la luz. Los electrones s , que no tienen momento angular, son los más cercanos al núcleo atómico y los que mayor energía potencial tienen; en consecuencia, según el teorema del virial, son los que mayor velocidad adquieren. En los átomos pesados, los electrones $1s$ y $2s$ presentan velocidades lo suficientemente próximas a la de la luz como para experimentar un aumento substancial de masa. Como resultado de esto, aparece la contracción relativista. Según la expresión del radio de Bohr:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} \quad (5.1)$$

éste va a disminuir a medida que el valor de la masa es mayor, de este modo las capas s desde la más interna hasta las de valencia, se van a contraer. Los electrones p también van a sufrir este efecto, pero mientras que la subcapa $p_{1/2}$ experimenta una contracción similar a la $s_{1/2}$, la subcapa $p_{3/2}$ se contrae mucho menos.

La consecuencia inmediata de este efecto es la expansión relativista de las capas d y f , la cual es un efecto relativista indirecto y es debido a que las capas contraídas apantallan la carga nuclear de manera más efectiva, provocando la expansión radial y la desestabilización energética de los orbitales atómicos d y f . Estos dos efectos de contracción y expansión fueron detectados por primera vez por Sommerfeld en 1916.⁹¹

Por último, podemos destacar un tercer efecto, que sería el acoplamiento espín-órbita, de modo que en un tratamiento relativista encontramos que ni el momento angular orbital l ni el momento angular de espín s son buenos números cuánticos y hay que utilizar el vector suma $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Por tanto, para un electrón p , tenemos dos posibles valores: $j = 1/2$ y $j = 3/2$, quedando los estados identificados como $p_{1/2}$ y $p_{3/2}$. La diferencia de energía entre estos dos valores de j es un efecto puramente relativista y puede alcanzar valores del orden del electronvoltio en los elementos más pesados.

Esto ha generado la necesidad de desarrollar métodos que incluyan los efectos relativistas en la estructura electrónica de los sistemas moleculares, ya que la ausencia de éstos es una de las fuentes de error más importante en los cálculos más precisos utilizados hoy en día para sistemas que contienen átomos de la segunda serie de transición o más pesados.⁹² Las propiedades de enlace en moléculas que contienen átomos pesados pueden verse considerablemente afectadas por estos efectos mencionados anteriormente. Por ejemplo, algunas de las diferencias químicas y físicas entre oro y plata pueden ser atribuidas a la relatividad,⁹³ así, la energía de disociación de Au_2 es mayor que la de Ag_2 debido a la contracción relativista del orbital $6s$ en el átomo de oro. Otro ejemplo es la contracción lantánida, en parte explicada por efectos relativistas.⁹⁰ Incluso en algunas moléculas que contienen elementos de la segunda serie de transición, la contribución relativista a la energía es mayor que la contribución de correlación electrónica.⁹²

Los efectos relativistas en química cuántica pueden dividirse en dos clases: efectos escalares (o *spin-free*) y efectos espín-órbita. Los efectos escalares son los responsables, fundamentalmente, de la contracción y expansión de los orbitales.

Para entender la química cuántica relativista, es necesario revisar una serie de conceptos básicos de relatividad.

5.1.1. Transformaciones de Lorentz

En un contexto de mecánica clásica, Galileo introdujo un principio de relatividad: todas las leyes de la física deben ser iguales en todos los sistemas de referencia inerciales, es decir, en movimiento relativo a velocidad constante. En otras palabras, introdujo las llamadas transformaciones de Galileo:

$$\begin{aligned}x &= x' + vt' \\ y &= y' \\ z &= z'\end{aligned}\tag{5.2}$$

ante las cuales las leyes de la física se postula que deben ser invariantes. Los trabajos de Galileo sirvieron de base a Newton para la obtención de sus leyes de movimiento y de gravitación universal. Estas leyes no funcionan correctamente cuando se aplican a sistemas que se mueven con velocidad cercana a la de la luz.

Dos siglos más tarde, Maxwell consigue unificar con éxito las teorías parciales que hasta entonces se habían usado para definir las fuerzas de la electricidad y el magnetismo. Lorentz observa que las ecuaciones de Maxwell no son invariantes ante transformaciones

de Galileo, pero sí lo son ante otras transformaciones, las **transformaciones de Lorentz**:

$$\begin{aligned}x &= \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \\y &= y' \\z &= z' \\t &= \frac{t' + \frac{vx'}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\end{aligned}\tag{5.3}$$

Esto originó un conflicto fundamental de la física entre la interpretación de la mecánica y la del electromagnetismo. Las ecuaciones de Maxwell predicen que las ondas luminosas deben viajar a una velocidad fija determinada. Esto implicaba que si la luz viajaba a una cierta velocidad fija, había que especificar con respecto a qué sistema de referencia se medía dicha velocidad. En 1887 Michelson y Morley determinaron experimentalmente que la velocidad de la luz era independiente del sistema de referencia y de su dirección de propagación. Para explicar este experimento, Poincaré y Einstein postularon que todas las leyes de la física debían ser las mismas para todos los observadores en movimiento libre, independientemente de cual sea su velocidad, y desarrollaron una nueva mecánica que obedecía al principio de invarianza ante transformaciones de Lorentz.

Esta mecánica dió lugar, como una de sus consecuencias, a la ecuación $E = mc^2$ y la ley de que ningún objeto puede viajar a una velocidad mayor que la de la luz. Debido a esta equivalencia entre energía y masa, la energía que adquiere un objeto por su movimiento se añadirá a su masa, incrementándola. O lo que es lo mismo, cuanto mayor sea la velocidad de un objeto más difícil será aumentar su velocidad. Este efecto sólo es realmente significativo para objetos que se mueven a velocidades cercanas a las de la luz. En esta situación, la mecánica no relativista aparece como una aproximación de la relativista.

5.2. Química cuántica relativista

En esta sección se hará una introducción a la mecánica cuántica relativista básica necesaria para el desarrollo de teorías y algoritmos para el estudio de la estructura electrónica molecular. Nos mantendremos dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer.

La expresión de la mecánica clásica relativista de la energía de una partícula con masa en reposo m_0 es:

$$E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4 \quad \text{o bien} \quad E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}\tag{5.4}$$

Si aceptamos esta expresión y aplicamos el principio de correspondencia, la podemos transformar en su análoga mecanocuántica haciendo las siguientes sustituciones: $E \rightarrow i\hbar\partial/\partial t$ y $p_x = -i\hbar\partial/\partial x$, dando lugar a la ecuación de Schrödinger relativista:

$$i\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t} = \sqrt{-c^2\nabla^2 + m_0^2 c^4}\Psi(r,t)\tag{5.5}$$

Esta ecuación presenta problemas de interpretación en cuanto a la forma del operador. Si en lugar de partir de la expresión de E , partimos de E^2 y aplicamos la correspondencia,

llegamos a la expresión:

$$-\frac{\partial^2 \Psi(r, t)}{\partial^2 t} = (-c^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4) \Psi(r, t) \quad (5.6)$$

que se conoce como **ecuación de Klein-Gordon**,^{94,95} que también presenta problemas como la existencia de soluciones con densidades de probabilidad negativa.

La ecuación de Klein-Gordon es satisfactoria para partículas con espín igual a cero, pero es complicado su uso en el caso de partículas con espín mayor.

5.2.1. Ecuación de Dirac para el electrón libre

Como alternativa a la ecuación de Klein-Gordon, Dirac planteó el paso de la mecánica clásica a la mecánica cuántica de los electrones de una manera diferente: aceptar la forma general de la ecuación de Schrödinger no relativista:

$$-i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (5.7)$$

y buscar un operador \hat{H} tal que la ecuación fuese invariante ante transformaciones de Lorentz. El resultado que obtuvo fue la siguiente ecuación:

$$-i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_D \Psi \quad (5.8)$$

y su correspondiente caso independiente del tiempo:

$$\hat{H}_D \Psi = E \Psi \quad (5.9)$$

de tal manera que es una ecuación lineal en la primera derivada con respecto al tiempo, lo que implica poder introducir la noción de estado estacionario. Para obtener el hamiltoniano adecuado, Dirac exigió que sus soluciones también lo fuesen de la de Klein-Gordon (ecuación 5.5), llegando a:

$$(p_0 + \alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \beta m_0 c) \times (p_0 - \alpha_x p_x - \alpha_y p_y - \alpha_z p_z - \beta m_0 c) \Psi = 0 \quad (5.10)$$

donde $p_0 = \frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t}$. Así, Dirac observó que el conjunto de condiciones impuestas sólo se podían cumplir si α_i y β no son números sino matrices de 4×4 que no conmutan, y cuya forma es la siguiente:

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_x \\ \sigma_x & \mathbf{0} \end{pmatrix} & \alpha_y &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_y \\ \sigma_y & \mathbf{0} \end{pmatrix} \\ \alpha_z &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_z \\ \sigma_z & \mathbf{0} \end{pmatrix} & \beta &= \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.11)$$

donde las matrices σ son las matrices de espín de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

y las siguientes matrices son la matriz unidad y la matriz de ceros de dimensión (2×2) :

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

Las matrices de Pauli cumplen las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} [\sigma_x, \sigma_y] &= -2i\sigma_z \\ [\sigma_y, \sigma_z] &= -2i\sigma_x \\ [\sigma_z, \sigma_x] &= -2i\sigma_y \end{aligned} \quad (5.14)$$

Así, la ecuación:

$$(p_o - \underline{\alpha}\mathbf{p} - \beta m_0 c)\Psi = 0 \quad (5.15)$$

es la que se conoce como **ecuación de Dirac**,⁹⁶⁻⁹⁹ en la que $\underline{\alpha}$ se define como:

$$\underline{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \underline{\sigma} \\ \underline{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

y la matriz $\underline{\sigma}$ presenta la siguiente forma:

$$\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \quad (5.17)$$

Para estados estacionarios, la ecuación de Dirac es la siguiente:

$$(\underline{\alpha}\mathbf{p} + \beta m_0 c)\Psi = E\Psi \quad (5.18)$$

cuya forma abreviada se muestra en la ecuación (5.9) y donde se observa con claridad la correspondencia con la ecuación de Schrödinger. Si la expresamos en bloques de 2×2 , la ecuación de Dirac independiente del tiempo queda de la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} m_0 c^2 \mathbf{1} & c\underline{\sigma}\mathbf{p} \\ c\underline{\sigma}\mathbf{p} & -m_0 c^2 \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

Esta ecuación es un conjunto de cuatro ecuaciones acopladas, donde el operador hamiltoniano es una matriz de operadores de dimensión 4×4 y la función de onda es un vector de cuatro componentes, llamado *spinor*, que contiene dos componentes “grandes”, las cuales se corresponden con las funciones no relativistas para los espines α y β en el límite cuando $c \rightarrow \infty$, y dos componentes “pequeñas” que se anulan en el límite no relativista. Podemos escribir este *spinor* como:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+^1 \\ \psi_+^2 \\ \psi_-^1 \\ \psi_-^2 \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

es decir, Dirac encontró que cuatro es la dimensión mínima posible para que una ecuación describiendo partículas con espín 1/2 sea invariante de Lorentz.

En la ecuación (5.19) se observa que si $p \ll mc$, entonces está dominada diagonalmente y da lugar a soluciones con $E \sim +m_0 c^2$ (estados electrónicos) y $E \sim -m_0 c^2$ (estados positrónicos). En el primer caso, las dos componentes superiores de Ψ son dominantes (componentes electrónicas grandes), mientras que en el segundo caso lo serán las dos componentes inferiores (componentes electrónicas pequeñas). Si el electrón se somete a un

campo externo, \hat{V} , el operador de interacción debe añadirse a los elementos diagonales de la ecuación (5.19).

La cálculos *ab initio* basados en métodos de cuatro componentes son muy exigentes computacionalmente, ya que las componentes pequeñas requieren también sus propios conjuntos de base que, por diversas razones, pueden ser incluso más grandes que los necesarios para las componentes correspondientes a estados de energía positiva. Esto ha provocado la necesidad de buscar métodos que desacoplen las componentes electrónicas de las positrónicas, eliminando los operadores presentes fuera de la diagonal en la ecuación (5.19) y dando lugar a un hamiltoniano transformado que actúa sobre una función de onda de dos componentes (de hecho, ésta sigue teniendo cuatro componentes, pero al no existir acoplamiento entre los estados electrónicos y positrónicos, podemos utilizar sólo las componentes positivas). Estos hamiltonianos transformados se obtienen mediante transformaciones unitarias del hamiltoniano y el *spinor* de la ecuación de Dirac:

$$(U H_D U^\dagger) = E(U \Psi) \quad (5.21)$$

5.2.2. Transformación de Foldy-Wouthuysen

El problema planteado es la búsqueda de transformaciones unitarias de tal manera que podamos desacoplar en la ecuación de Dirac las componentes grandes de las pequeñas y poder resolver por separado estas dos ecuaciones. Es decir, que la matriz del hamiltoniano de Dirac presente la siguiente estructura:

$$H_D = \begin{pmatrix} \sim m_0 c^2 \mathbf{1} & \sim 0 \\ \sim 0 & \sim -m_0 c^2 \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

Para una partícula libre se puede realizar una transformación exacta, de tal manera que los elementos fuera de la diagonal son exactamente cero, pero la presencia de un campo, como el creado por los núcleos, impide este resultado, y por ello hay distintos métodos o transformaciones, basados en procedimientos iterativos según los cuales cada vez es menor el acoplamiento entre las componentes grandes y las pequeñas.

La **transformación de Foldy-Wouthuysen**¹⁰⁰ busca una matriz unitaria U que transforme el hamiltoniano y el *spinor*:

$$\begin{aligned} \Psi' &= U \Psi \\ H_D' &= U H_D U^\dagger \end{aligned} \quad (5.23)$$

La matriz unitaria usada en este método es:

$$U = e^{iS} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} \cos \theta & \frac{\underline{\sigma} \mathbf{p}}{p} \sin \theta \\ -\frac{\underline{\sigma} \mathbf{p}}{p} \sin \theta & \mathbf{1} \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

donde

$$S = -i\beta \frac{\underline{\sigma} \mathbf{p}}{p} \theta \quad (5.25)$$

La transformación de Foldy-Wouthuysen bloquea exactamente el hamiltoniano de un electrón libre. En el caso de un electrón en un campo externo \hat{V} el bloqueo no es exacto y el bloque 2x2 hasta segundo orden en $1/c^2$ es el siguiente:

$$H_D' = mc^2 + \hat{H}_{nr} + \hat{H}_{mv} + \hat{H}_{Dar} + \hat{H}_{SO} \quad (5.26)$$

en el que cada término es:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{nr} &= \frac{p^2}{2m} + \hat{V} \\
 \hat{H}_{mv} &= -\frac{p^4}{8m^3c^2} \\
 \hat{H}_{Dar} &= -\frac{1}{8m^2c^2}(p^2\hat{V}) \\
 \hat{H}_{SO} &= \frac{1}{4m^2c^2}\underline{\sigma}(\mathbf{p}\hat{V} \times \mathbf{p})
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

y se conoce como **hamiltoniano de Pauli**. El término masa-velocidad, \hat{H}_{mv} , es una corrección a la energía cinética debido al cambio de masa que se produce en las partículas cuando su velocidad es elevada. El siguiente término, \hat{H}_{Dar} , se conoce como el término de Darwin¹⁰¹ y representa el acoplamiento entre el momento y el campo externo. Su interpretación es bastante complicada, pero se puede ver como una interacción con el campo en la que existe un retardo, ya que la velocidad de la luz es finita. Si c fuese infinita, la interacción sería instantánea y el término de Darwin se cancelaría, al igual que el de masa-velocidad. Por último, tenemos el término de acoplamiento espín-órbita, \hat{H}_{SO} , que acopla el momento angular de espín con el momento angular orbital.

Los términos relativistas del hamiltoniano de Pauli hacen que éste no sea variacionalmente estable, de modo que hay que utilizar teoría de perturbaciones en los cálculos con este hamiltoniano.

5.2.3. Transformación de Douglas-Kroll

Esta transformación¹⁰² se presenta como una alternativa variacionalmente estable a la transformación de Foldy-Wouthuysen.

El primer paso consiste en realizar una transformación del tipo Foldy-Wouthuysen de la partícula libre. El siguiente paso consiste en reducir los elementos fuera de la diagonal para desacoplar las componentes grandes de las pequeñas, utilizando repetidamente otra transformación diferente definida por la siguiente matriz unitaria:

$$U_n = (1 + \hat{\mathbf{W}}_n^2)^{1/2} + \hat{\mathbf{W}}_n \tag{5.28}$$

donde $\hat{\mathbf{W}}$ es un operador antihermítico. Las sucesivas transformaciones dan lugar al denominado hamiltoniano *no-pair* de Douglas-Kroll:

$$\hat{H}_{DK} = \sum_i (\hat{E}_i + \hat{V}_{DK,i}^{sf} + \hat{V}_{DK,i}^{SO}) \tag{5.29}$$

en el que los términos \hat{V} independientes del espín y los espín-órbita presentan una forma bastante complicada y no vamos a desarrollar, pero que dependen de los siguientes operadores:

$$\begin{aligned}
 \hat{E}_i &= \sqrt{\hat{p}_i^2 + m^2c^2} & \hat{A}_i &= \sqrt{\frac{\hat{E}_i + mc^2}{2\hat{E}_i}} \\
 \hat{R}_i &= \frac{c\mathbf{p}_i}{\hat{E}_i + mc^2} & \hat{B}_i &= \frac{c\hat{A}_i}{\hat{E}_i + mc^2}
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

5.2.4. Hamiltonianos multielectrónicos

Para realizar cálculos relativistas en sistemas formados por n electrones y N núcleos, el **hamiltoniano de Dirac-Coulomb** es el más usado, y presenta la forma:

$$H_{DC} = \sum_i^n h_i + \sum_{ij}^n g_{ij} + \sum_{AB}^N V_{AB} \quad (5.31)$$

es decir, es la suma del hamiltoniano de Dirac monoeléctrico, h_i , que incluye las atracciones nucleares, más la interacción coulombiana entre los electrones, $g_{ij} = r_{ij}^{-1}$ y los términos de repulsión internuclear $V_{AB} = Z_A Z_B / R_{AB}$, que pueden ser tratados como una constante. Por tanto, al usar el hamiltoniano de Dirac-Coulomb, los efectos monoeléctricos se tratan de forma relativista mientras que los bielectrónicos se abordan desde el punto de vista no relativista.

Hasta ahora no hemos descrito ningún efecto relativista bielectrónico. Estos efectos son descritos aproximadamente mediante la **interacción de Breit**.^{103,104} dos electrones en movimiento generan campos magnéticos que interaccionan con los propios electrones y con su consiguiente retardo en dicha interacción. Esto es lo que, en cierta medida, representa el término de Breit:

$$\hat{H}_{ij}^{Breit} = \frac{1}{r_{ij}} - \left\{ \frac{\boldsymbol{\alpha}_i \boldsymbol{\alpha}_j}{2r_{ij}} + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \mathbf{r}_{ij})}{2r_{ij}^3} \right\} \quad (5.32)$$

que podemos incluir en el hamiltoniano de Dirac-Coulomb, obteniendo el **hamiltoniano de Dirac-Coulomb-Breit**:

$$\hat{H}_{DCB} = \sum_i (c\boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{p}_i + \hat{V}_i + \beta_i mc^2) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i<j} \left\{ \frac{\boldsymbol{\alpha}_i \boldsymbol{\alpha}_j}{2r_{ij}} + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \mathbf{r}_{ij})}{2r_{ij}^3} \right\} \quad (5.33)$$

Si aplicamos la transformación de Foldy-Wouthuysen a la ecuación anterior, obtenemos el **hamiltoniano de Breit-Pauli**:

$$\hat{H}_{BP} = \sum_i \hat{h}_i^{Pauli} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{4m^2 c^2} \sum_{i<j} \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j)(\boldsymbol{\sigma}_i + 2\boldsymbol{\sigma}_j)}{r_{ij}^3} \quad (5.34)$$

Por último, tendríamos el **hamiltoniano de Douglas-Kroll**, descrito en el apartado anterior y al que habría que añadir los términos \hat{V}_{ij}^{sf} y \hat{V}_{ij}^{SO} , describiendo las interacciones escalares (independientes del espín) y espín-órbita entre dos electrones.

Estas formas del hamiltoniano no dejan de ser aproximaciones, puesto que estamos ignorando las interacciones espín-espín y órbita-órbita, además de otros términos. Así, la aproximación general más simple será considerar los términos relativistas \hat{H}_{mv} , \hat{H}_{Dar} y \hat{H}_{SO} , como una perturbación del hamiltoniano no relativista de la ecuación de Schrödinger.

En los sistemas con electrones desapareados no es posible obviar la interacción espín-órbita, pero esto genera la necesidad de utilizar métodos *multi-state*, lo que aumenta drásticamente la complejidad del problema. Esto, de nuevo, nos lleva a estimar los efectos relativistas de forma perturbativa. Por lo tanto, podemos aplicar a la ecuación (5.26) la teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger habitual, teniendo en cuenta que dicha ecuación se obtuvo truncando expansiones en serie a primer orden, de modo que no va a ser posible llevar la teoría de perturbaciones más allá del primer orden.

El hamiltoniano de Dirac-Coulomb puede usarse variacionalmente, dando lugar a lo que se conoce como métodos *ab initio* de cuatro componentes; en éstos, los *spinors* mono-electrónicos se desarrollan normalmente como una combinación lineal de *spinors* de base. La complejidad numérica es notablemente mayor que en los métodos no relativistas y aparecen problemas básicos específicos, como el del colapso de las soluciones que corresponden a estados positrónicos, que se evitan con técnicas aproximadas, como la del balance cinético, en las que se imponen restricciones adicionales a los *spinors* de base.

El hamiltoniano de Douglas-Kroll de dos componentes también es variacionalmente estable y es el más utilizado entre los métodos *ab initio* de dos componentes. En éstos, las componentes grandes se desarrollan en una base, el problema del colapso variacional está resuelto de antemano y no requiere un tratamiento especial. La complejidad numérica es considerablemente menor que en los métodos de cuatro componentes y mayor que en los métodos no relativistas si se incluyen en el hamiltoniano los términos dependientes del espín. Si se excluyen éstos, la complejidad no es excesivamente mayor que la de los métodos no relativistas. Si se incluyen sólo los términos de acoplamiento espín-órbita, la complejidad crece aunque se mantiene dentro de los límites razonables si se utilizan técnicas aproximadas.

5.2.5. Hamiltonianos de Cowan-Griffin y Wood-Boring

En un intento por aproximar las soluciones del método de Dirac-Hartree-Fock, Cowan y Griffin⁵² y Wood y Boring⁵³ propusieron hamiltonianos relativistas escalares y espín-órbita aproximados que, partiendo de la ecuación de Dirac para átomos hidrogenoides, incorporan los efectos relativistas dentro de los esquemas de cálculo no relativistas por medio de generalizaciones de los operadores masa-velocidad y Darwin del hamiltoniano de Pauli.

Así, Cowan y Griffin, realizando una serie de pasos y aproximaciones, obtuvieron el siguiente hamiltoniano aproximado para un electrón en un campo atómico central:

$$\left\{ -\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}(r) + \hat{V}_{mv,nl} + \hat{V}_{Dar,nl} \right\} G_{nl}(r) = \epsilon_{nl} G_{nl}(r) \quad (5.35)$$

con

$$\hat{V}_{mv,nl} = -\frac{\alpha^2}{4}(\epsilon_{nl} - V)^2 \quad (5.36)$$

$$\hat{V}_{Dar,nl} = -\frac{\alpha^2}{2[2 + \alpha^2(\epsilon_{nl} - V)]} \frac{dV}{dr} \left(\frac{1}{G_{nl}} \frac{dG_{nl}}{dr} - \frac{1}{r} \right) \quad (5.37)$$

Esta ecuación es, exceptuando los dos nuevos operadores relativistas, idéntica a la ecuación no relativista para las funciones radiales de un electrón en un campo central considerando $G_{nl}(r) = R_{nl}(r)/r$, siendo R_{nl} la parte radial de la función de onda ψ_{nlm} correspondiente a un electrón en un campo central. Por ello, Cowan y Griffin propusieron añadir estos dos operadores mono-electrónicos al operador de Fock no relativista, \hat{F}_{NR} , para un átomo, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\left(\hat{F}_{NR} + \hat{V}_{mv,nl} + \hat{V}_{Dar,nl} \right) \psi_{nlm} = \epsilon_{nl} \psi_{nlm} \quad (5.38)$$

Esta ecuación se resuelve utilizando métodos numéricos con la condición de contorno $r \rightarrow 0$ para evitar el colapso variacional al que podrían dar lugar los términos de Darwin y masa-velocidad, y da lugar a un conjunto de orbitales atómicos no ortogonales (aunque en la práctica son cuasi-ortogonales).

El potencial monoelectrónico Hartree-Fock, V , que aparece en los operadores $\hat{V}_{mv,nl}$ y $\hat{V}_{Dar,nl}$, también forma parte del operador \hat{F}_{NR} . Cowan y Griffin utilizan una aproximación local, pero los cálculos que dan lugar a potenciales modelo *ab initio* basados en Cowan-Griffin se han llevado a cabo usando el operador de cambio Hartree-Fock no local.

Wood y Boring utilizaron esta aproximación para extenderla al estudio del acoplamiento espín-órbita utilizando los orbitales numéricos que resultan de la ecuación (5.38) y con ellos generar el operador espín-órbita:

$$V_{SO,nl}\hat{l}\hat{s} = \frac{\alpha^2}{[2 + \alpha^2(\epsilon_{nl} - V)]} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{l}\hat{s} \quad (5.39)$$

Este operador es añadido al hamiltoniano de Cowan-Griffin y puede ser usado tanto en métodos de dos componentes, en métodos espín-órbita de interacción de configuraciones o en métodos perturbacionales.

Parte II

Resultados

Capítulo 6

Estados excitados $4f^{n-1}5d^1$ de iones lantánidos trivalentes dopados en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$

6.1. Introducción

Los estados locales asociados a las configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ de iones lantánidos dopados en cristales iónicos y las transiciones entre estos estados y los estados $4f^n$, son objeto de un interés cada vez mayor debido a su variedad de aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo el desarrollo de láseres de estado sólido sintonizables, materiales fosforescentes y de centelleo, tubos de rayos catódicos, etc.¹⁻⁴ También, las posiciones relativas de los estados más bajos de estas configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ y los más altos de las configuraciones $4f^n$ son relevantes en procesos de emisión de fotones en cascada, que son interesantes para el desarrollo de lámparas de fluorescencia basadas en descargas de xenón de onda corta, libres de mercurio y medioambientalmente seguras.⁵ Por otro lado, el estudio de estos estados también presenta interés desde el punto de vista fundamental, ya que el conocimiento de la posición de los niveles $4f^{n-1}5d^1$ es muy importante, por ejemplo, para el cálculo de intensidades en procesos como la dispersión Raman, donde actúan como estados intermedios.⁴ También, el conocimiento de la estructura de los defectos en los estados excitados $4f^{n-1}5d^1$, que es muy difícil de obtener experimentalmente, es importante para entender procesos de decaimiento no radiativo y otros mecanismos de transferencia de energía que involucren acoplamientos con la red.

Aunque las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ han sido estudiadas en muchos cristales, son muy pocos los iones de la serie lantánida en los que existen medidas experimentales, tanto en fase gas como en cristales, debido al aumento brusco del valor de dichas transiciones a lo largo de la serie. Por ello, se han utilizado modelos empíricos de las interacciones entre la impureza y el entorno cristalino para interpretar estos datos experimentales y hacer predicciones de los valores de estas transiciones en cualquier lantánido y cualquier sólido.^{4,44,105-107} Estos modelos hacen uso de información estructural y electrónica que no siempre está disponible. Un ejemplo es el modelo de Judd⁴³ y Morrison⁴⁴ para las diferencias de energía entre los niveles más bajos de las configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ y $4f^n$. Según este modelo, la transición $4f \rightarrow 5d$ de un lantánido en un cristal (Δ_{fd}) sufre una disminución en energía con respecto a la misma transición en el ión libre (Δ_{fd}^0) debido a

la interacción instantánea entre el electrón excitado y el momento dipolar inducido en los ligandos. Esta disminución viene definida por dos parámetros: $\Delta_{fd}^0 - \Delta_{fd} = \sigma_2 S$, donde σ_2 depende del ión libre y S depende, entre otros parámetros, de la distancia de enlace entre el ión y la primera esfera de coordinación. Esta distancia generalmente no es conocida y se suele asumir que no existe relajación de la red cuando la impureza pasa a formar parte de ella, por tanto, una mejora del modelo sugiere incluir dicha relajación de la red. Bettinelli y Moncorgé, basándose en este modelo, muestran una dependencia lineal de las transiciones $4f \rightarrow 5d$ más bajas en los lantánidos trivalentes como una función de la correspondiente transición del Ce^{3+} en distintos cristales:¹⁰⁷ $\Delta E(\text{Ln}, \text{A}) = B + C \Delta E(\text{Ce}, \text{A})$, donde A representa un cristal determinado y B y C son constantes independientes de dicho cristal. Este razonamiento ha sido empleado con relativo éxito por Dorenbos.^{105, 106} Este autor ha estudiado la estabilización de estas transiciones en un gran número de cristales dopados con Ce^{3+} y Pr^{3+} y unos pocos dopados con Nd^{3+} , Sm^{3+} y Eu^{3+} .^{105, 106, 108–110}

Este modelo de Judd y Morrison considera únicamente una interacción esférica con los ligandos, es decir, no tiene en cuenta el efecto del desdoblamiento producido por el campo cristalino. Este efecto se tiene en cuenta en la Teoría del Campo Cristalino para la racionalización y predicción de los niveles $4f^{n-1}5d^1$, pero para ello es necesario el conocimiento del desdoblamiento de los orbitales d producido por el campo de ligandos octaédrico.⁴ Sin embargo, este dato está disponible en muy pocos casos. Una excepción es el ión Ce^{3+} dopado en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ⁶⁷ que, a falta de más información, es utilizado para el estudio de otros iones lantánidos trivalentes.¹¹¹

La falta de datos experimentales y la necesidad de parámetros en los modelos empíricos que no siempre están disponibles, hacen que los métodos *ab initio* de la química cuántica se presenten como una alternativa a dichos modelos para el estudio de las transiciones $4f \rightarrow 5d$ en cristales. Así, el objetivo de este trabajo consiste en producir valores teóricos fidedignos de propiedades de los estados locales de carácter dominante $4f^{n-1}5d^1$, como son distancias de equilibrio, frecuencias vibracionales totalmente simétricas, energías de absorción y emisión y desplazamientos Stokes, y hacer un estudio de la dependencia con el número de electrones de capa abierta de la estructura y de las transiciones $4f \rightarrow 5d$. Los iones lantánidos estudiados han sido los ocho primeros, desde el cerio hasta el terbio, dopados en la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Al incluir el terbio, que es el primer elemento de la segunda mitad de la serie, vamos a ver el cambio en las propiedades tras el llenado de semicapa. El comportamiento de la segunda mitad de la serie va a ser similar al de la primera mitad ya que va a ser lo mismo considerar los orbitales $4f$ con n electrones que con n huecos. Este es, por tanto, un estudio sistemático y general de la serie lantánida.¹¹²

La elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ es un cristal especialmente indicado para el estudio de impurezas debido a que los iones Ln^{3+} sustituyen a iones Y^{3+} en huecos perfectamente octaédricos, lo que permite un análisis detallado tanto del estado electrónico fundamental como de los estados excitados. Además, desde el punto de vista experimental, este cristal no presenta transiciones de fase a bajas temperaturas como es el caso de cristales similares, y son sencillos de sintetizar. Los iones lantánidos, cuando sustituyen a los iones Y^{3+} , se rodean de una primera esfera de coordinación formada por seis Cl^- ,¹¹³ cuyas posiciones se ven afectadas directamente por la sustitución. Los estados electrónicos locales dependen, principalmente, de las interacciones electrónicas entre el *cluster* $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y el resto del cristal, por tanto es necesario un método que tenga en cuenta: (i) efectos relativistas en los iones Ln^{3+} , (ii) correlación electrónica en los *clusters* $(\text{LnCl}_6)^{3-}$, y (iii) efectos de *embedding*, tanto clásicos como cuánticos producidos por el sólido sobre los *clusters*.

Vamos a estudiar estos iones en estados de las configuraciones $4f^n$, $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$. Para ello, hemos realizado cálculos de Potencial Modelo *Ab Initio*, AIMP, de *embedded cluster*, en los *clusters* $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, $(\text{PrCl}_6)^{3-}$, $(\text{NdCl}_6)^{3-}$, $(\text{PmCl}_6)^{3-}$, $(\text{SmCl}_6)^{3-}$, $(\text{EuCl}_6)^{3-}$, $(\text{GdCl}_6)^{3-}$ y $(\text{TbCl}_6)^{3-}$ embebidos en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, así como en los iones libres Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} y Tb^{3+} . Hemos estudiado también los iones libres debido a que es usual referirse a las transiciones $4f \rightarrow 5d$ en cristales como resultado de una estabilización con respecto a las transiciones en los iones libres más el desdoblamiento producido por el campo de ligandos, luego son una referencia importante para el estudio de estas transiciones en cristales. Pero de nuevo existen pocos datos experimentales de estas transiciones en los iones libres y se utilizan conjuntos de valores estimados.^{114,115} En este trabajo no ha sido incluido el acoplamiento espín-órbita ya que el efecto esperado es despreciable en el caso de las geometrías y no demasiado pronunciado en el desdoblamiento y desplazamiento espectroscópico.

En este capítulo vamos a describir los cálculos realizados y los resultados obtenidos. Empezaremos con los detalles de los cálculos, incluyendo los conjuntos de base y los potenciales modelo que se han utilizado. A continuación expondremos los resultados, tanto para iones libres como para *clusters*, y por último dedicaremos un apartado para las conclusiones.

6.2. Detalles de los cálculos

Los potenciales modelo de red han sido obtenidos en cálculos Hartree-Fock autoconsistentes de “ión en red” (*self-consistent-embedded-ion*, SCEI⁷) en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Cs}^+$, Na^+ , Y^{3+} y Cl^-). Primero se toma una representación inicial de la red y se hacen cálculos para cada ión en ella: $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cs}^+$ (con $\text{R} = \text{Cs}^+$), $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Na}^+$ (con $\text{R} = \text{Na}^+$), $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Y}^{3+}$ (con $\text{R} = \text{Y}^{3+}$) y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cl}^-$ (con $\text{R} = \text{Cl}^-$). En esta representación inicial podemos considerar un modelo de cargas puntuales o bien utilizar AIMP's generados para otro tipo de sólido, ya que a continuación se sigue un procedimiento iterativo en el cual la función de onda y las energías de los iones se optimizan a nivel Hartree-Fock. Las correspondientes bases atómicas, los orbitales ocupados y las energías orbitales son utilizadas para producir las representaciones AIMP, siguiendo el método AIMP de representación de operadores. Estos cálculos se realizan hasta conseguir convergencia en las funciones de grupo, en las energías y en la representación de los operadores.

Las interacciones de enlace y la correlación electrónica estática en el *cluster* se han tenido en cuenta mediante cálculos SA-CASSCF,⁷³⁻⁷⁵ autoconsistentes de espacio activo completo de estados promediados, mientras que la teoría de perturbaciones multiconfiguracional a segundo orden y *multi-state* (MS-CASPT2)^{76,77,88,89} se ha utilizado para incluir los efectos de correlación dinámica en la gran cantidad de estados excitados presentes. Este nivel de cálculo ha sido también utilizado en el mismo conjunto de estados (*manifolds*) de los iones libres Ln^{3+} .

El primer paso consiste en la realización de cálculos SA-CASSCF con n ($n = 1 - 8$) electrones en 13 orbitales moleculares activos, con carácter principal de lantánido $4f$, $5d$ y $6s$ (a_{2u} , t_{2u} , t_{1u} , t_{2g} , e_g y a_{1g}). Llamaremos a este cálculo CASSCF($4f, 5d, 6s$). Este nivel es suficiente para una descripción correcta de la tendencia en las distancias de enlace $\text{Ln} - \text{Cl}$ en los estados f^n , $f^{n-1}d(t_{2g})^1$ y $f^{n-1}d(e_g)^1$, y es adecuado para el análisis de las interacciones de enlace básicas responsables de los desplazamientos que sufren dichas distancias entre conjuntos de estados.

Las funciones de onda producidas en este paso se utilizan como funciones de orden cero para los siguientes cálculos MS-CASPT2, que incluyen la correlación dinámica de $8 + n$ ($n = 1 - 8$) electrones ocupando los orbitales moleculares con caracter principal de lantánido $5s$, $5p$, $4f$, $5d$ y $6s$, además de 48 electrones en orbitales moleculares con caracter principal de ligando Cl^- $3s$ y $3p$. Estos cálculos los denominamos MS-CASPT2(Cl48, Ln(8+n)). Hay que señalar que estos cálculos dieron lugar a pesos de referencia bajos. Estos pesos de referencia son un criterio de calidad del tratamiento de perturbaciones realizado. Idealmente, su valor debería ser cercano a la unidad, pero depende del número de electrones correlacionados. Así, a mayor tamaño del sistema, menor será el peso de referencia. En ocasiones ocurre que este peso de referencia es bajo debido a situaciones de cuasi-degeneraciones accidentales, donde la técnica de desplazamiento de estados (*level-shift*) es aconsejada para constatar la validez del tratamiento de perturbaciones realizado (ver Apéndice). En este caso se elige un valor de *shift* lo más pequeño posible que haga desaparecer estas situaciones que dan lugar a pesos de referencia bajos. En este trabajo hemos realizados cálculos para tres valores de *shift* distintos seguidos de una extrapolación a *shift* cero.

Para el caso de los iones libres, el procedimiento es análogo al seguido en los *clusters*: primero llevamos a cabo cálculos SA-CASSCF con el espacio activo definido por todas las posibles combinaciones de n ($n = 1 - 8$) electrones en 13 orbitales atómicos activos $4f$, $5d$ y $6s$, seguidos de cálculos MS-CASPT2 en los que se correlacionan $8 + n$ electrones (los pertenecientes a los orbitales activos y a las capas cerradas $5s$ y $5p$).

Todos los cálculos SA-CASSCF+MS-CASPT2 se han realizado usando el hamiltoniano relativista escalar CG-AIMP descrito en la ecuación (3.45).

En cuanto a los cálculos en los *clusters*, la simetría utilizada es D_{2h} aunque nuestro sistema presenta simetría octaédrica. Esto es debido a que el paquete de programas utilizado en los cálculos, MOLCAS,¹¹⁶ sólo puede trabajar con grupos de simetría abelianos, es decir, sin representaciones irreducibles degeneradas. Como el grupo O_h no es abeliano, hay que usar un subgrupo que sí lo sea, como el D_{2h} . En este grupo tenemos ocho representaciones irreducibles, en las cuales se van a distribuir los orbitales moleculares. Podemos ver en la siguiente tabla la equivalencia entre las representaciones irreducibles del grupo D_{2h} y las del grupo O_h :

Irrep.	1	2	3	4	5	6	7	8
D_{2h}	a_g	b_{3u}	b_{2u}	b_{1g}	b_{1u}	b_{2g}	b_{3g}	a_u
O_h	a_{1g}, a_{2g}	$t_{1u}(x)$	$t_{1u}(y)$	$t_{1g}(\xi)$	$t_{1u}(z)$	$t_{1g}(\eta)$	$t_{1g}(\zeta)$	a_{1u}, a_{2u}
	$e_g(\varepsilon, \theta)$	$t_{2u}(x)$	$t_{2u}(y)$	$t_{2g}(\xi)$	$t_{2u}(z)$	$t_{2g}(\eta)$	$t_{2g}(\zeta)$	$e_u(\varepsilon, \theta)$

Tabla 6.1: Equivalencia entre las representaciones irreducibles del grupo D_{2h} y el grupo O_h .

Además de conocer esta equivalencia, también sabemos en qué representaciones transforman los orbitales:

- Orbitales s : a_{1g}
- Orbitales p : $t_{1u}(x)$, $t_{1u}(y)$ y $t_{1u}(z)$
- Orbitales d : $e_g(\varepsilon)$, $e_g(\theta)$, $t_{2g}(\xi)$, $t_{2g}(\eta)$ y $t_{2g}(\zeta)$

- Orbitales f : $t_{1u}(x)$, $t_{1u}(y)$, $t_{1u}(z)$, $t_{2u}(x)$, $t_{2u}(y)$, $t_{2u}(z)$ y a_{2u}

Por lo tanto, a la hora de realizar los cálculos, en un primer paso distinguiremos entre estados $^{2S+1}\Gamma_g$ y estados $^{2S+1}\Gamma_u$, donde $2S+1$ es la multiplicidad de espín. A continuación distinguiremos entre estados $^{2S+1}A_{g,u}$, $^{2S+1}E_{g,u}$ y $^{2S+1}T_{g,u}$. Así, los cálculos que correspondan a estados de simetría $^{2S+1}A_g$ y $^{2S+1}E_g$ los realizaremos en el bloque 1 (en el bloque 8 si la paridad es u), mientras que los correspondientes a estados $^{2S+1}T_g$ los realizaremos en el bloque 4. Podríamos realizarlos en el bloque 6 o el bloque 7 debido a que los orbitales t_g son equivalentes, y los conjuntos de orbitales obtenidos serían degenerados en energía. En realidad esto no ocurre así debido a que estamos trabajando en el grupo de simetría D_{2h} , donde los bloques 4, 6 y 7 son distintos, con lo cual tendremos pequeñas roturas de simetría entre estos bloques. Si la paridad es u , para los estados $^{2S+1}T_u$ realizaremos el cálculo en el bloque 2 y, siguiendo el mismo razonamiento que para los bloques 4, 6 y 7, podríamos realizarlo en el bloque 3 o en el 5. Igualmente obtendremos rotura de simetría en los orbitales.

De este modo, tenemos un conjunto de estados etiquetados de la siguiente forma: $^{2S+1}A_g$, $^{2S+1}A_u$, $^{2S+1}E_g$, $^{2S+1}E_u$, $^{2S+1}T_g$ y $^{2S+1}T_u$. El paso final será distinguir entre los A_{1u} y A_{2u} , los A_{1g} y A_{2g} , los T_{1u} y T_{2u} y los T_{1g} y T_{2g} . Para ello, ha sido necesario programar analizadores, los cuales distinguen entre unos estados y otros a partir de configuraciones pivotes elegidas basándonos en consideraciones de simetría, teniendo en cuenta la tabla mostrada arriba y los productos directos de las representaciones irreducibles. Estas configuraciones pivote son algunas de las obtenidas en la expansión CAS. Los analizadores se han producido para cada ión, distinguiendo entre configuraciones fundamentales, f^n , y excitadas, $f^{n-1}d^1$, así como para cada multiplicidad de espín. Este proceso de análisis se complica a medida que nos movemos por la serie y el número de electrones f crece, ya que esto hace que el número de niveles independientes del espín y el número de configuraciones en una expansión CAS aumenten de manera dramática. Así, para Pr^{3+} , con dos electrones f , un cálculo de simetría 3T_u correspondiente a un estado f^1d^1 , genera 5 niveles $^3T_{1u}$, 4 niveles $^3T_{2u}$ y 11 configuraciones posibles en el espacio CAS(4f,5d,6s), mientras que para Er^{3+} , con once electrones f , un cálculo de simetría 4T_u que corresponde a un estado f^{11} , genera 3 niveles $^4T_{1u}$, 5 niveles $^4T_{2u}$ y del orden de cien mil configuraciones.

En el caso de los iones libres, los primeros cálculos se llevan a cabo utilizando simetría C_i , la cual sólo presenta dos operaciones de simetría: identidad y centro de inversión, pero esto genera únicamente dos conjuntos de cálculos; los correspondientes a estados ^{2S+1}g y ^{2S+1}u . Al existir un número muy elevado de configuraciones posibles, éstas se tienen que repartir en estos dos bloques, lo que da lugar a cálculos con un número muy grande de estados cada uno. Esto se soluciona utilizando un grupo de simetría mayor, que por comodidad es D_{2h} ; así, hay ocho representaciones irreducibles en las cuales se reparten los distintos estados. Los átomos pertenecen al grupo de simetría esférica, con todas las posibles degeneraciones, y podemos tomar cualquier subgrupo para trabajar con ellos. Elegimos D_{2h} ya que es el grupo abeliano de simetría más elevada con el que puede trabajar el paquete MOLCAS. Al trabajar en este grupo de simetría observamos pequeñas roturas de simetría en las soluciones.

Los conjuntos de base y los potenciales usados en este trabajo son los siguientes: para los iones lantánidos hemos utilizados un potencial modelo de core [Kr], Cowan-Griffin-AIMP relativista independiente del espín, adecuado para el estudio de estados $f^{n-1}d^1$, y el conjunto de base de valencia: $(14s10p10d8f)$.¹¹⁷ A esta base le hemos añadido tres

funciones gaussianas de tipo g , $3g$, obtenidas por máximo solapamiento radial con los orbitales de lantánido $4f$, y son utilizadas como funciones de polarización. La contracción de esta base es: $[6s5p6d4f1g]$. Para los iones Cl^- hemos usado el potencial modelo de core $[\text{Ne}]$ Cowan-Griffin-AIMP y la base $(7s7p)^{118}$ aumentada en una función difusa $1p$ para aniones¹¹⁹ y una función $1d$ de polarización,¹²⁰ siendo la contracción final $[3s4p1d]$. En el caso de Na^+ , el conjunto de base $(7s4p)^{70}$ es incluido en la base del *cluster*, contraído como $[1s1p]$. Estas funciones, llamadas bases de segundo vecino, son necesarias para satisfacer las condiciones de ortogonalidad fuerte con las funciones de onda del cristal.^{7,72} Los potenciales de red utilizados para describir las interacciones entre el *cluster* $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y la red, fueron producidos por Al-Abdalla *et al.*⁷⁰ En total, han sido incluidos 482 potenciales modelo, representando los iones de Cs^+ , Na^+ , Y^{3+} y Cl^- , además de 2696 cargas puntuales colocadas en sitios experimentales.

6.3. Iones libres Ln^{3+}

Hemos calculado las transiciones entre los estados más bajos de cada conjunto de estados, f^n y $f^{n-1}d^1$, para los distintos iones:

Ln^{3+}	Transición	SA-CASSCF	MS-CASPT2	Experimento ¹²¹
Ce^{3+}	$4f^{1-2}F \rightarrow 5d^{1-2}D$	43581	44673	49940
Pr^{3+}	$4f^{2-3}H \rightarrow 4f^15d^{1-3}F$	56310	58378	62070
	$\rightarrow 4f^15d^{1-1}G$	54374	56479	58730
Nd^{3+}	$4f^{3-4}I \rightarrow 4f^25d^{1-4}I$	66441	68893	
	$\rightarrow 4f^25d^{1-2}H$	64561	66603	
Pm^{3+}	$4f^{4-5}I \rightarrow 4f^35d^{1-5}K$	65518	70878	
	$\rightarrow 4f^35d^{1-3}I$	70298	73950	
Sm^{3+}	$4f^{5-6}H \rightarrow 4f^45d^{1-6}L$	63578	71290	
	$\rightarrow 4f^45d^{1-4}H$	71987	76188	
Eu^{3+}	$4f^{6-7}F \rightarrow 4f^55d^{1-7}K$	74080	81342	
	$\rightarrow 4f^55d^{1-5}F$	80720	84980	
Gd^{3+}	$4f^{7-8}S \rightarrow 4f^65d^{1-8}H$	88488	95397	
	$\rightarrow 4f^65d^{1-6}P$	93277	97515	
Tb^{3+}	$4f^{8-7}F \rightarrow 4f^75d^{1-9}D$	29776	45081	50610
	$\rightarrow 4f^75d^{1-7}D$	43106	51725	60870

Tabla 6.2: Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ en iones libres, Ln^{3+} . Los valores experimentales son promedios de Landé de los datos obtenidos en la citada referencia. Energías en cm^{-1} .

En la tabla (6.2) se muestran tanto las transiciones a estados excitados de máxima

multiplicidad de espín, así como aquellas a estados con menor multiplicidad.

Lo primero que se observa es que las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ presentan una variación muy marcada a lo largo de la serie, creciendo de Ce^{3+} a Gd^{3+} . Al llegar al Tb^{3+} se produce un descenso brusco. Esta variación está controlada por el potencial de ionización de los orbitales $4f$ y matizada por el de los orbitales $5d$. En efecto, el potencial de ionización de un electrón $4f$ es igual al valor de la transición $f \rightarrow d$ más el potencial de ionización del electrón que ahora se encuentra en el orbital $5d$:

$$PI(4f) = Te(f \rightarrow d) + PI(5d) \quad (6.1)$$

de modo que si el valor de $PI(5d)$ varía muy poco para los distintos iones, la variación a lo largo de la serie está gobernada por el potencial de ionización $4f$. Efectivamente, la variación de estos potenciales de ionización es bastante constante (30.25, 30.99, 31.51, 31.94, 32.30, 32.71, 32.94 y 32.76 eV), pero con un ligero incremento a lo largo de la serie debido al aumento de la carga nuclear efectiva. El último valor, correspondiente al ión Tb^{3+} , es algo menor debido a que pasamos de una situación de semioocupación de la capa $4f$, lo que confiere una estabilidad adicional, a tener un electrón más que marca el comienzo de la segunda mitad de la serie. Para calcular estos $PI(5d)$, previamente hemos tenido que calcular los potenciales de ionización $4f$ a partir de cálculos en iones Ln^{3+} y Ln^{4+} . La resta de ambos resultados, a nivel SA-CASSCF y MS-CASPT2, nos da el valor de los $PI(4f)$ y se presentan en la tabla (6.3):

Ln	Estado Inicial	Estado Final	CASSCF	MS-CASPT2	Exp. ¹²¹	ACPF(g) ^a
Ce	$f^1(^2F)$	$p^6(^1S)$	40.32	35.79	36.76 ± 0.01	35.60
Pr	$f^2(^3H)$	$f^1(^2F)$	37.23	38.23	38.98 ± 0.02	38.40
Nd	$f^3(^4I)$	$f^2(^3H)$	38.87	40.05	40.4 ± 0.4	40.08
Pm	$f^4(^5I)$	$f^3(^4I)$	39.14	40.73	41.1 ± 0.6	40.64
Sm	$f^5(^6H)$	$f^4(^5I)$	39.33	41.14	41.4 ± 0.7	41.12
Eu	$f^6(^7F)$	$f^5(^6H)$	40.98	42.79	42.7 ± 0.6	42.55
Gd	$f^7(^8S)$	$f^6(^7F)$	42.57	44.77	44.0 ± 0.7	44.31
Tb	$f^8(^7F)$	$f^7(^8S)$	35.83	38.35	39.37 ± 0.10	38.44

Tabla 6.3: Cuarto potencial de ionización calculado como $E(\text{Ln}^{4+}) - E(\text{Ln}^{3+})$ a niveles SA-CASSCF y MS-CASPT2, excepto para Ce^{3+} , calculado a nivel Hartree-Fock y MBPT2. ^aCálculos ACPF de X. Cao and M. Dolg, Chem. Phys. Lett, **349**, 489 (2001), incluyendo funciones g . Resultados en eV.

En esta tabla se incluyen los valores experimentales disponibles en la literatura,¹²¹ que son una referencia con la que podemos comparar los resultados teóricos obtenidos, y también los resultados obtenidos por Cao y Dolg¹²² mediante cálculos ACPF,¹²³ que son una extensión *size-extensive* de métodos de interacción de configuraciones, incluyendo hasta funciones g y con correcciones espín-órbita. Estos autores estiman además el efecto de la extrapolación a un conjunto de base infinito en un rango de entre 0.5 y 0.7 eV. En general los resultados son satisfactorios y se puede esperar que las discrepancias se corrijan al tener en cuenta el acoplamiento espín-órbita, particularmente en los casos de uno y ocho electrones f (Ce^{3+} y Tb^{3+}), en donde este efecto debe aumentar el $PI(4f)$.

En la figura (6.1) mostramos las transiciones $f \rightarrow d$ en los iones libres, en la que se puede observar el crecimiento brusco de éstas a lo largo de la serie. Sólo se muestran las transiciones permitidas por espín, excepto en el Tb^{3+} , que tiene como estado fundamental $4f^8 - ^7F$, luego al pasar un electrón al orbital $5d$ va a tener ocho electrones desapareados, dando lugar a un estado $4f^7d^1 - ^9D$. Podemos observar también el efecto de la correlación electrónica dinámica (diferencia entre cálculos MS-CASPT2 y SA-CASSCF), que es positivo y creciente a lo largo de la serie.

Este efecto de la correlación se debe a que los electrones $4f$ son mucho más internos que los $5d$ y, por tanto, mucho más expuestos a la correlación electrónica. Al excitar un electrón del orbital $4f$ al $5d$, se rompen pares $f-f$ y se crean pares $f-d$, menos expuestos a la correlación electrónica, por lo tanto se va a estabilizar más el estado fundamental y la transición va a aumentar. Este efecto crece hacia la derecha porque el número de pares $f-f$ es mayor.

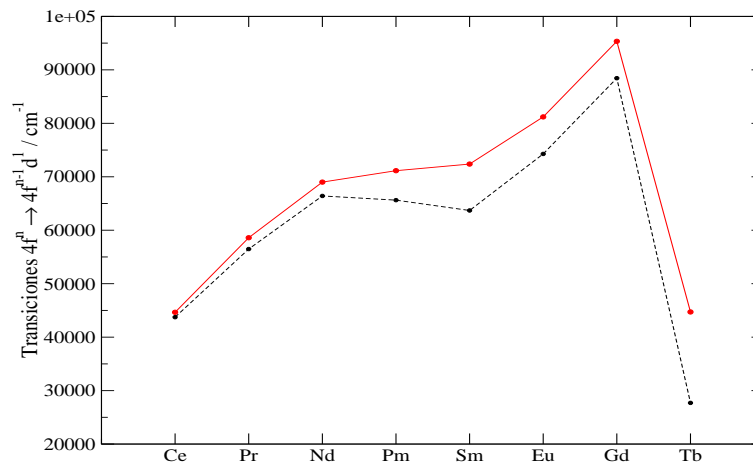


Figura 6.1: Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ en iones libres trivalentes, calculadas a nivel SA-CASSCF (línea discontinua negra) y a nivel MS-CASPT2 (línea continua roja), incluyendo correlación dinámica.

Al representar los potenciales de ionización (figura 6.2), podemos ver que efectivamente siguen la misma tendencia que las transiciones $f \rightarrow d$. En esta gráfica se muestra también la variación del potencial correspondiente a los orbitales $5d$, que es bastante constante aunque con tendencia creciente a lo largo de la serie. Este hecho se puede relacionar con la contracción lantánida, ya que la disminución del tamaño de estos orbitales a lo largo de la serie hace que cada vez cueste más arrancar un electrón.

6.4. Iones Ln^{3+} dopados en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$

En este apartado vamos a estudiar los iones lantánidos trivalentes dopados en la elpasolita de cloro $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ y la primera diferencia fundamental con respecto al estudio de los iones libres es que los orbitales ya no están degenerados en energía, sino que se desdoblan por efecto del campo creado por los ligandos Cl^- . Por tanto, ahora tenemos el siguiente conjunto de estados distintos: $4f^n$, $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$. En realidad, los orbitales $4f$ también se desdoblan por efecto del campo cristalino en $4f(a_{2u})$, $4f(t_{1u})$ y $4f(t_{2u})$, sin embargo, este efecto es menor que en el caso de los orbitales $5d$ debido a que

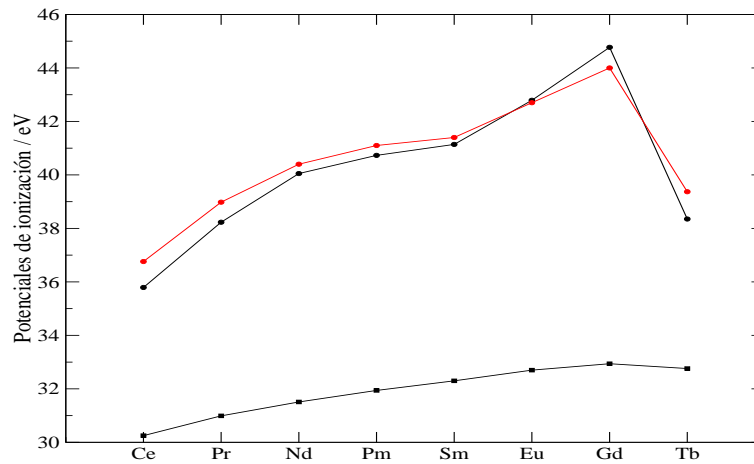


Figura 6.2: Cuarto potencial de ionización experimental (línea roja) y calculado (línea negra y círculos). Potencial de ionización del orbital $5d$ calculado (línea negra, cuadrados). Cálculos MS-CASPT2.

están apantallados por la capa cerrada $5s^25p^6$ y nos encontramos con que todos los estados $4f(a_{2u})^n$, $4f(t_{1u})^n$ y $4f(t_{2u})^n$ presentan constantes espectroscópicas muy similares. Además, vamos a estudiar las transiciones $4f \rightarrow 5d$ desde el estado más bajo en energía, de manera que los vamos a agrupar en un mismo bloque $4f^n$. Así, hemos estudiado los estados de las configuraciones $4f^n$, $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ a nivel SA-CASSCF y MS-CASPT2.

Además de estos tres conjuntos de estados, también hemos estudiado el baricentro, o centro de gravedad, de la configuración $4f^{n-1}5d^1$. Este estado es un promedio de los estados más bajos $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ en el cristal, y es calculado como $\frac{3}{5}[4f^{n-1}5d(t_{2g})^1] + \frac{2}{5}[4f^{n-1}5d(e_g)^1]$. Este estado ficticio nos informa sobre los efectos del cristal excluyendo el desdoblamiento de los orbitales $5d$ por efecto del campo de ligandos.

Distancias de equilibrio y frecuencias vibracionales

La tabla (6.4) muestra los resultados a nivel SA-CASSCF para las distancias de equilibrio del enlace $\text{Ln} - \text{Cl}$ en los estados más bajos de las configuraciones $4f^n$, $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$, las frecuencias vibracionales totalmente simétricas y las transiciones mínimo a mínimo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$, así como las transiciones al baricentro.

Lo primero que observamos es el patrón que siguen las distancias de enlace en los distintos conjunto de estados:

$$R_e[4f^{n-1}5d(t_{2g})^1] < R_e[4f^n] < R_e[4f^{n-1}5d(e_g)^1]$$

Esta tendencia, puesta de manifiesto sistemáticamente en cálculos de impurezas en lantánidos y actínidos, es contraria a la creencia generalizada según la cual las distancias de enlace impureza-ligando son mayores en niveles de energía $4f^{n-1}5d^1$ que en niveles $4f^n$. Esta idea se debe probablemente al hecho de que los orbitales $5d$ en lantánidos y $6d$ en actínidos presentan una extensión radial mayor que los orbitales $4f$ y $5f$ respectivamente. Este hecho puede tener implicaciones en las interpretaciones de los mecanismos de decaimiento

no radiativo involucradas en las predicciones de rendimiento cuántico de fosforescencias, *quantum cutting* y otros procesos de emisión de luz.

	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e		R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
$(\text{CeCl}_6)^{3-}$				$(\text{SmCl}_6)^{3-}$			
$4f^1 - 1^2A_{2u}$	2.742	310	0	$4f^5 - 1^6T_{1u}$	2.692	316	0
$5d(t_{2g})^1 - 1^2T_{2g}$	2.710	309	29137	$4f^45d(t_{2g})^1 - 1^6T_{2g}$	2.666	318	52361
$5d(e_g)^1 - 1^2E_g$	2.767	310	50445	$4f^45d(e_g)^1 - 5^6A_{2g}$	2.716	334	74221
baricentro	2.733	309	37660	baricentro	2.686	324	61105
				$4f^45d(t_{2g})^1 - 1^4T_{2g}$	2.665	318	59512
$(\text{PrCl}_6)^{3-}$				$(\text{EuCl}_6)^{3-}$			
$4f^2 - 1^3T_{1g}$	2.730	308	0	$4f^6 - 1^7T_{1g}$	2.698	329	0
$4f^15d(t_{2g})^1 - 1^3A_{2u}$	2.700	308	42600	$4f^55d(t_{2g})^1 - 1^7T_{1u}$	2.677	327	63478
$4f^15d(e_g)^1 - 4^3T_{1u}$	2.755	309	63358	$4f^55d(e_g)^1 - 4^7T_{1u}$	2.721	329	84150
baricentro	2.722	308	50903	baricentro	2.695	328	71747
$4f^15d(t_{2g})^1 - 1^1A_{1u}$	2.698	308	40074	$4f^55d(t_{2g})^1 - 1^5A_{2u}$	2.676	327	69541
$(\text{NdCl}_6)^{3-}$				$(\text{GdCl}_6)^{3-}$			
$4f^3 - 1^4A_{2u}$	2.718	310	0	$4f^7 - 1^8A_{1u}$	2.671	311	0
$4f^25d(t_{2g})^1 - 1^4A_{2g}$	2.684	318	53021	$4f^65d(t_{2g})^1 - 1^8T_{2g}$	2.645	312	77114
$4f^25d(e_g)^1 - 7^4T_{2g}$	2.738	315	74818	$4f^65d(e_g)^1 - 3^8T_{2g}$	2.698	310	96909
baricentro	2.706	317	61740	baricentro	2.666	311	85032
$4f^25d(t_{2g})^1 - 1^2T_{1g}$	2.688	317	53059	$4f^65d(t_{2g})^1 - 1^6T_{2g}$	2.646	313	82586
$(\text{PmCl}_6)^{3-}$				$(\text{TbCl}_6)^{3-}$			
$4f^4 - 1^5T_{2g}$	2.703	317	0	$4f^8 - 1^7T_{1g}$	2.661	309	0
$4f^35d(t_{2g})^1 - 1^5T_{1u}$	2.675	319	52284	$4f^75d(t_{2g})^1 - 1^9T_{2u}$	2.635	312	15307
$4f^35d(e_g)^1 - 6^5E_u$	2.723	312	74334	$4f^75d(e_g)^1 - 1^9E_u$	2.689	309	37031
baricentro	2.694	316	61104	baricentro	2.657	311	23997
$4f^35d(t_{2g})^1 - 1^3T_{1u}$	2.675	319	57393	$4f^75d(t_{2g})^1 - 1^7T_{2u}$	2.629	314	28006

Tabla 6.4: Constantes espectroscópicas de los estados $4f^n$ y $4f^{n-1}5d^1$ para $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Cálculos a nivel CASSCF($4f,5d,6s$). Distancias en Å, frecuencias vibracionales y transiciones en cm^{-1} .

Estudios previos *ab initio* dieron lugar a un modelo sencillo para interpretar la tendencia inesperada de las distancias de enlace,¹²⁴ según el cual, la existencia de estos tres conjuntos perfectamente diferenciados se debe a tres factores: la capa $4f$ abierta está apantallada de los ligandos por la capa más externa $5p^6$, y cuya interacción con los ligandos determina las distancias de enlace de las configuraciones $4f^n$. En cambio, en las configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ un electrón ha cruzado la barrera $5p^6$ y está expuesto a interacciones

covalentes con los ligandos, dejando un hueco en la capa $4f$, dando lugar ambos efectos a un acortamiento del enlace. Por último, un desdoblamiento de los orbitales $5d$ en $5d(t_{2g})$ y $5d(e_g)$ debido al campo cristalino disminuye las distancias $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y aumenta las $4f^{n-1}5d(e_g)^1$. Este comportamiento ha sido analizado para distintos ligandos y distintos tipos de soluciones (sólidas o no) en el caso más sencillo, Ce^{3+} ,¹²⁵ así como en sistemas bajo presión hidrostática.^{126,127} En este trabajo se pone de manifiesto que este comportamiento es general para la serie lantánida hasta el Tb^{3+} , y es esperado que ocurra en el resto de los iones.

A partir de las funciones de onda obtenidas en estos cálculos SA-CASSCF, vamos a realizar cálculos MS-CASPT2, cuyos resultados para las distancias de equilibrio, frecuencias vibracionales y transiciones mínimo a mínimo se muestran en la tabla (6.5). Este nivel de cálculo nos da resultados cuantitativos ya que incluyen los efectos de correlación dinámica, y van a ser los definitivos en este estudio ya que no incluiremos el acoplamiento espín-órbita. En la tabla también hemos incluido las transiciones prohibidas por el espín, es decir, aquellas transiciones a una configuración $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ con multiplicidad menor a la máxima, de tal manera que podremos evaluar la interacción de intercambio $4f-5d$ en la excitación. Al incluir la correlación electrónica, vemos que ésta tiene un impacto significativo en las distancias de equilibrio, que sufren un acortamiento de entre 0.050 y 0.060 Å, pero de nuevo vemos el mismo patrón que el observado en los resultados SA-CASSCF.

En la tabla (6.6) mostramos el acortamiento y elongamiento de estas distancias de enlace en las transiciones. Podemos ver claramente cómo la excitación de un electrón al orbital $5d(t_{2g})$ produce incrementos negativos en las distancias de enlace, mientras que la excitación al orbital $5d(e_g)$ da lugar a incrementos positivos. La tercera columna nos muestra el aumento de distancia al pasar de un conjunto de orbitales d al otro.

El desplazamiento, en valor absoluto, de las distancias de equilibrio en la transición $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ ha sido estimado empíricamente, a partir de análisis de progresiones vibracionales, en 0.050 Å en el caso de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{CeCl}_6)^{3-}$ y en 0.055 Å en el caso de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{TbCl}_6)^{3-}$.^{128,129} En este trabajo hemos obtenido unos valores de 0.042 y 0.029 Å, respectivamente, es decir, menores que las estimaciones experimentales. Además, comparando cerio y terbio, estos autores encuentran que para el cerio el desplazamiento es menor que para el terbio, mientras que en los cálculos *ab initio* la tendencia es la contraria. En la tabla (6.6) vemos que, a medida que avanzamos en la serie, este desplazamiento es menor, siendo el más pequeño el del terbio. En realidad la variación es algo irregular, pero este efecto se observa en la milésima de Å, dentro del error asociado a estos cálculos, y la tendencia global es decreciente. Hay que señalar que las medidas experimentales son, como hemos dicho, estimaciones, ya que no hay medidas directas de las longitudes de enlace, por lo que hay que aceptarlas con cautela. En todo caso, nuestros valores teóricos parece que subestiman los experimentos, sin embargo, el signo estimado en el desplazamiento del enlace en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{TbCl}_6)^{3-}$ es negativo,¹²⁹ como el obtenido sistemáticamente en los cálculos *ab initio*.

En cuanto a las frecuencias vibracionales totalmente simétricas, se observa en general que el cambio es pequeño con la excitación $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ y se produce una ligera disminución en la transición $4f \rightarrow 5d(e_g)$. En los casos de $(\text{PmCl}_6)^{3-}$ y $(\text{SmCl}_6)^{3-}$, el comienzo del conjunto de estados $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ coincide en energía con un buen número de estados de la configuración $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, lo que da lugar a una mezcla importante de ambas configuraciones que depende en gran medida de la distancia Ln-Cl. Como resultado, las curvas de energía de los primeros estados con carácter marcado $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ están distorsionadas

	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e		R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
(CeCl₆)³⁻				(SmCl₆)³⁻			
$4f^1 - 1^2A_{2u}$	2.687	306	0	$4f^5 - 1^6T_{1u}$	2.633	309	0
$5d(t_{2g})^1 - 1^2T_{2g}$	2.645	307	24295	$4f^45d(t_{2g})^1 - 1^6T_{2g}$	2.594	308	53775
$5d(e_g)^1 - 1^2E_g$	2.705	300	47219	$4f^45d^1 - 9^6T_{1g}^*$	2.648	233	76587
baricentro	2.669	304	33465	$4f^45d(e_g)^1 - 5^6A_{2g}$	2.653	304	92050
				baricentro	2.616	278	62890
				$4f^45d(t_{2g})^1 - 1^4T_{2g}$	2.594	311	58007
(PrCl₆)³⁻				(EuCl₆)³⁻			
$4f^2 - 1^3T_{1g}$	2.670	304	0	$4f^6 - 1^7T_{1g}$	2.635	314	0
$4f^15d(t_{2g})^1 - 1^3T_{1u}$	2.626	305	39892	$4f^55d(t_{2g})^1 - 1^7A_{2u}$	2.597	313	63759
$4f^15d(e_g)^1 - 4^3T_{1u}$	2.690	299	62998	$4f^55d(e_g)^1 - 4^7A_{2u}$	2.655	306	85746
baricentro	2.651	303	49134	baricentro	2.620	310	72586
$4f^15d(t_{2g})^1 - 1^1A_{1u}$	2.628	305	37529	$4f^55d(t_{2g})^1 - 1^5A_{2u}$	2.598	315	67592
(NdCl₆)³⁻				(GdCl₆)³⁻			
$4f^3 - 1^4A_{1u}$	2.660	307	0	$4f^7 - 1^8A_{1u}$	2.611	315	0
$4f^25d(t_{2g})^1 - 1^4E_g$	2.616	307	49528	$4f^65d(t_{2g})^1 - 1^8T_{2g}$	2.573	312	78283
$4f^25d(e_g)^1 - 3^4A_{1g}$	2.679	302	73422	$4f^65d(e_g)^1 - 3^8T_{2g}$	2.632	308	100949
baricentro	2.641	305	59086	baricentro	2.597	313	87349
$4f^25d(t_{2g})^1 - 1^2T_{1g}$	2.623	310	49497	$4f^65d(t_{2g})^1 - 1^6T_{1g}$	2.564	317	80868
(PmCl₆)³⁻				(TbCl₆)³⁻			
$4f^4 - 1^5A_{1g}$	2.646	308	0	$4f^8 - 1^7A_{2g}$	2.597	312	0
$4f^35d(t_{2g})^1 - 1^5T_{1u}$	2.600	312	52489	$4f^75d(t_{2g})^1 - 1^9T_{2u}$	2.568	314	28302
$4f^35d^1 - 8^5E_u^*$	2.658	283	76960	$4f^75d(e_g)^1 - 1^9E_u$	2.624	305	48963
$4f^35d(e_g)^1 - 5^5A_{2u}$	2.663	301	91190	baricentro	2.590	310	36566
baricentro	2.623	300	62277	$4f^75d(t_{2g})^1 - 1^7T_{2u}$	2.562	319	33902
$4f^35d(t_{2g})^1 - 1^3T_{1u}$	2.605	310	55265				

Tabla 6.5: Constantes espectroscópicas de los estados $4f^n$ y $4f^{n-1}5d^1$ para $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Cálculos MS-CASPT2(Cl48, Ln(8+n)). Distancias en Å, frecuencias vibracionales y transiciones en cm^{-1} . *El comienzo del conjunto de estados correspondientes a la configuración $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ en estos iones coincide en energía con un gran número de estados pertenecientes a la configuración $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, dando lugar a una mezcla importante entre ambas configuraciones.

y las frecuencias vibracionales son anormalmente bajas. Así, tenemos que en el *cluster* $(\text{PmCl}_6)^{3-}$ el primer nivel con carácter $4f^35d(e_g)^1$ tiene una composición de un 81 % de esta configuración a distancia Pm - Cl igual a 2.54 Å, y de un 87 % para una distancia de 2.75 Å. En el caso del *cluster* $(\text{SmCl}_6)^{3-}$, encontramos un 45 % de esta configuración

a 2.54 Å, pero un 92 % a 2.75 Å. Para mostrar el efecto de la transición $4f \rightarrow 5d(e_g)$ en estas frecuencias para $(\text{PmCl}_6)^{3-}$ y $(\text{SmCl}_6)^{3-}$, hemos incluido en la tabla los estados con carácter $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ claramente dominante (99 %).

Ln^{3+}	$\Delta R_e(f \rightarrow t_{2g})$	$\Delta R_e(f \rightarrow e_g)$	$\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$
$(\text{CeCl}_6)^{3-}$	-0.042	0.018	0.060
$(\text{PrCl}_6)^{3-}$	-0.044	0.020	0.064
$(\text{NdCl}_6)^{3-}$	-0.044	0.019	0.063
$(\text{PmCl}_6)^{3-}$	-0.046	0.012	0.058
$(\text{SmCl}_6)^{3-}$	-0.039	0.015	0.054
$(\text{EuCl}_6)^{3-}$	-0.038	0.020	0.058
$(\text{GdCl}_6)^{3-}$	-0.038	0.021	0.059
$(\text{TbCl}_6)^{3-}$	-0.029	0.027	0.056

Tabla 6.6: Desplazamiento de las longitudes de enlace de equilibrio en las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$ y $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1 \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$. Cálculos MS-CASPT2. Valores en Å.

Existen pocos datos experimentales de frecuencias vibracionales para los niveles $4f^{n-1}5d^1$ en estos sistemas. Para $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{CeCl}_6)^{3-}$ en el nivel $5d(t_{2g})^1 - {}^2T_{2g} \Gamma_{8g}$ se ha obtenido el valor de $299 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$,¹²⁸ valor que no está muy lejos de nuestro resultado: 307 cm^{-1} . En el caso de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{TbCl}_6)^{3-}$, los valores disponibles en la literatura son $297 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ para el nivel $4f^7 5d(t_{2g})^1 - {}^9D \Gamma_{4u}$ y 298 cm^{-1} para el nivel $4f^7 5d(t_{2g})^1 - {}^7D \Gamma_{4u}$.¹²⁹ De nuevo, nuestros valores, 317 y 319 cm^{-1} respectivamente, no están muy lejos de los obtenidos experimentalmente. Observando nuestros resultados en Ce^{3+} y Tb^{3+} , podemos concluir que estos cálculos sobreestiman las frecuencias vibracionales en torno a un 5 %.

Transiciones $4f \rightarrow 5d$

En cuanto a las transiciones mínimo a mínimo, T_e , el patrón que siguen los *clusters* a lo largo de la serie es análogo al observado en los iones libres (figura 6.1). Lo podemos ver en la figura (6.3), donde se muestran las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$ y las transiciones al baricentro que, evidentemente, se sitúan energéticamente entre las dos primeras. Al llegar al Tb^{3+} se produce un descenso muy brusco y el resto de la serie debe presentar el mismo comportamiento que la primera mitad. Es decir, de Tb^{3+} a Lu^{3+} se va a repetir el patrón observado en las transiciones, de modo que hay una simetría entre los iones. Así, el Pr^{3+} (f^2) va a presentar los mismos estados electrónicos que el Tm^{3+} (f^{12}), ya que es lo mismo considerar la capa $4f$ con dos electrones o con dos huecos. Evidentemente esto no implica que los valores de T_e o de la distancia de equilibrio deban ser iguales.

El patrón de las transiciones en *clusters* viene dominado por el patrón que siguen en los iones libres. Por un lado, veremos más adelante que la diferencia entre los estados más estables de alto y bajo espín en las configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ en iones libres y $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ en *clusters* no es muy distinta, lo que indica que las interacciones de intercambio tampoco lo son. Por otro lado, el efecto del campo cristalino es bastante constante a lo largo de la serie. Esto lo podemos ver en la figura (6.4), que muestra la diferencia entre energías de los estados más bajos $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ de alto espín. La diferencia más grande en toda la serie es de 4000 cm^{-1} . Es interesante señalar que el hecho de que los

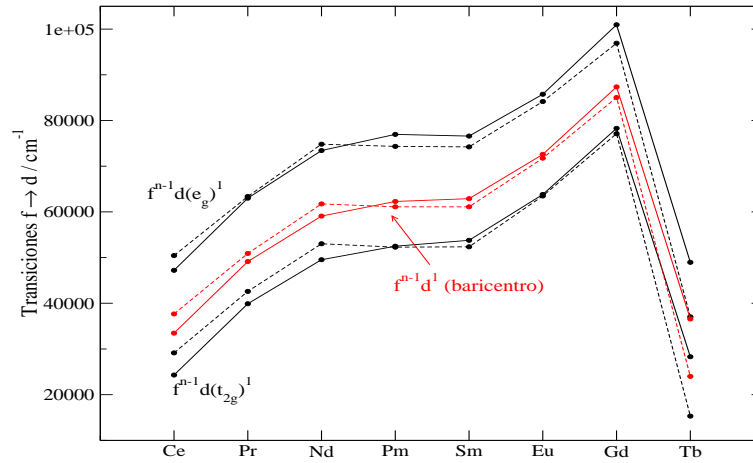


Figura 6.3: Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$ y transiciones al baricentro, calculadas a nivel SA-CASSCF (línea discontinua) y a nivel MS-CASPT2 (línea continua).

estados $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ aparezcan a energías muy altas hace muy difícil su determinación espectroscópica, por lo que no hay datos experimentales de parámetros $5d$ de campo de ligando en la serie lantánida. En este caso, lo habitual es transferir estos parámetros experimentales del Ce^{3+} a otros lantánidos asumiendo que no van a cambiar mucho a lo largo de la serie.¹¹¹ En efecto, la comparación entre espectros experimentales en distintos cristales y espectros simulados mediante Teoría de Campo Cristalino usando estos parámetros de Ce^{3+} , es bastante buena^{111,130} y los cálculos *ab initio* obtenidos en este trabajo apoyan este procedimiento.

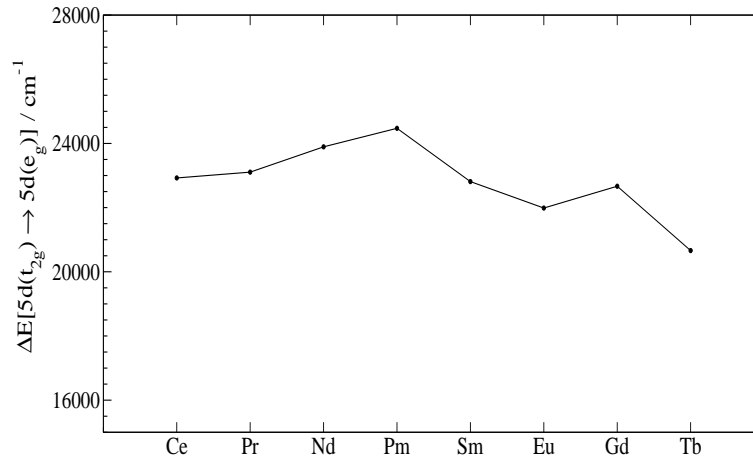


Figura 6.4: Diferencias de energía entre los estados más bajos (alto espín) de las configuraciones $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$, calculadas a nivel MS-CASPT2.

Por último, la estabilización del baricentro en el cristal con respecto a los estados $4f^{n-1}5d^1$ de los iones libres, tomando como referencia el estado fundamental $4f^n$, cuando son introducidos en un sólido, es también bastante regular a lo largo de la serie. Esto lo podemos observar en la figura (6.5) junto con la estabilización de las transiciones a los estados más bajos $4f^{n-1}d(t_{2g})^1$. La reducción o estabilización que experimentan las tran-

siones $4f \rightarrow 5d$ al baricentro ha sido estudiada por Dorenbos^{105,106,108–110} en un gran número de cristales dopados con Ce^{3+} y Pr^{3+} , y unos pocos dopados con Nd^{3+} , Sm^{3+} y Eu^{3+} , en los que encuentra que la estabilización del baricentro es muy similar en todos los iones.

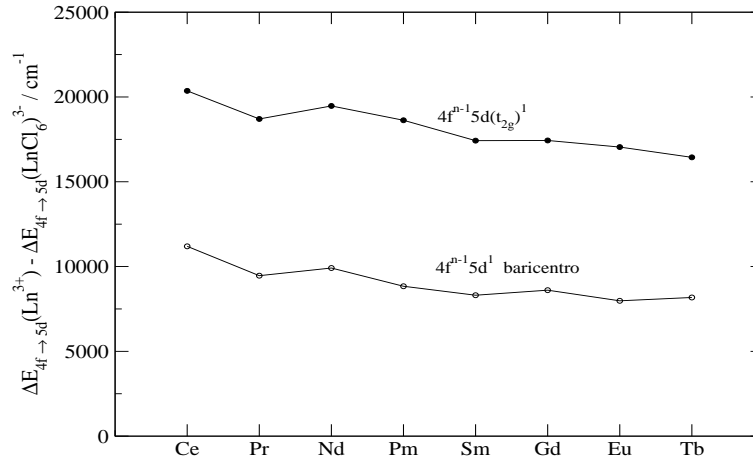


Figura 6.5: Reducción de las energías de transición $4f \rightarrow 5d$ de los iones lantánidos cuando son introducidos en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Se muestran las transiciones tanto al baricentro, $4f^n 5d^1$, como al estado más bajo de las configuraciones $4f^n 5d(t_{2g})^1$. Cálculos MS-CASPT2.

Como se expuso anteriormente, en el modelo de Judd y Morrison la estabilización de la transición $4f \rightarrow 5d$ es debida a la interacción entre el electrón excitado y los momentos dipolares inducidos en los ligandos. Por tanto, la polarizabilidad de los ligandos es un parámetro fundamental. Esta interacción podemos asociarla con los efectos de correlación electrónica dinámica de los ligandos en las transiciones $4f \rightarrow 5d$. Este efecto lo podemos calcular mediante la diferencia entre los valores de dichas transiciones a nivel SA-CASSCF y MS-CASPT2. Al calcular esta diferencia en los iones libres obtenemos la correlación atómica de los lantánidos, mientras que si lo hacemos en *clusters* (en éstos utilizamos el valor de la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$) obtenemos la correlación global (debida a los lantánidos y a los ligandos). Si a continuación restamos la correlación de lantánido pura a la de los *clusters*, obtenemos la correlación debida a la presencia de los ligandos, en un supuesto de aditividad. Esto se muestra gráficamente en la figura (6.6), donde podemos ver que los efectos de correlación hacen que disminuya el valor de las transiciones $f^n \rightarrow f^{n-1}5d^1$ en $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ de Ce^{3+} a Nd^{3+} ; desde el Pm^{3+} hasta el Gd^{3+} estos efectos prácticamente se cancelan y el valor de la transición a nivel SA-CASSCF (sin correlación dinámica) es muy similar al obtenido en el cálculo MS-CASPT2. A partir de aquí, los efectos de correlación son positivos. Este patrón es una consecuencia de la combinación del efecto de correlación atómica, que es siempre positivo y crece con el número atómico, y el efecto de correlación de ligando, que es negativo y varía poco con Z .

La correlación es un efecto de pares y al desplazarnos a lo largo de la serie el número de pares de electrones f aumenta, por ello la correlación atómica es positiva y creciente a lo largo de toda la serie. Además debemos tener en cuenta que estamos excitando un electrón de una capa $4f$, que es interna y apantallada por las capas $5s^2$ y $5p^6$, hasta una capa $5d$, mucho más expuesta al efecto de los ligandos. Por ello, la correlación atómica estabiliza mucho más un par $4f-4f$ que un par $4f-5d$, de modo que esta estabilización es mayor en

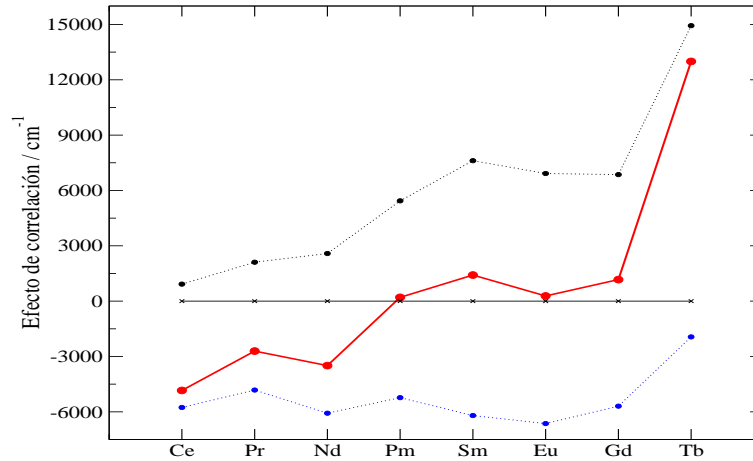


Figura 6.6: Efectos de correlación dinámica en las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ de los iones lantánidos dopados en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ (línea roja) y en las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ de los iones lantánidos libres (línea discontinua negra). Efectos de correlación debidos a la presencia de los ligandos (línea discontinua azul).

la configuración $4f^n$ que en la $4f^{n-1}5d^1$, dando como resultado una contribución positiva en la transición $4f \rightarrow 5d$. Además, este efecto debe crecer con el número de electrones. Pero de forma simultánea, la correlación debida a los ligandos estabiliza el par electrónico $5d$ -ligando, mientras que el efecto en el par $4f$ -ligando debe ser muy pequeño, ya que el electrón $4f$ y los electrones de ligando están en zonas espaciales muy distintas, por lo tanto, la contribución en la transición $4f \rightarrow 5d$ es negativa. Este efecto no depende mucho de Z porque el tamaño de los orbitales $5d$ no cambia significativamente con la serie. Sin embargo, esta estabilización está alrededor de los 6000 cm^{-1} , mientras que hemos visto en la figura (6.5) que la estabilización del baricentro está en torno a los 9000 cm^{-1} . Los 3000 cm^{-1} restantes son debidos a otros efectos que se incluyen en el cálculo y que cambian del ión libre al *cluster*, como son la relajación orbital, la transferencia de carga y la covalencia. Para conocer más detalladamente la importancia de estos efectos, sería necesario hacer un análisis detallado de las interacciones de enlace mediante el método CSOV,^{131,132} que consiste en la limitación de la rotación orbital en pasos controlados, donde sólo está permitida la rotación de orbitales específicos. En consecuencia, podemos decir que, según nuestros cálculos, los efectos diferenciales de polarización instantánea de los ligandos por un electrón $4f$ y por un electrón $5d$ que tiene en cuenta el modelo de Judd y Morrison, sólo son responsables de dos tercios de la estabilización total de la transición $4f \rightarrow 5d$ experimentada al pasar del ión libre al cristal.

Otros parámetros que obtenemos de nuestros cálculos son las transiciones verticales, de absorción y emisión, y el desplazamiento Stokes, que mostramos en la tabla (6.7). El desplazamiento Stokes entre dos curvas de energía potencial con la misma constante de fuerza y distintas distancias de equilibrio, viene dado por $\Delta E_{\text{Stokes}} = k(R_e - R'_e)^2$. En la tabla (6.7) vemos que los valores de este desplazamiento son muy parecidos, debido a que tanto las frecuencias vibracionales como el desplazamiento de las longitudes de enlace también lo son.

Existen pocos datos experimentales de estos parámetros en estos materiales. Para el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$, el espectro de absorción a 10 K muestra el máximo de la transición ${}^2F_{5/2}\Gamma_{7u} \rightarrow {}^2T_{2g}\Gamma_{7g}$ en unos 28800 cm^{-1} y su correspondiente emisión en unos 27200 cm^{-1} .¹²⁸ Esto da un desplazamiento Stokes de unos 1600 cm^{-1} . Nuestros cálculos

Ln^{3+}	Transición	T_e	ΔE_{abs}	ΔE_{em}	Desplazam. Stokes
Ce^{3+}	$4f^{1-2}A_{2u} \rightarrow 5d^{1-2}T_{2g}$	24300	24790	23770	1020
Pr^{3+}	$4f^{2-3}T_{1g} \rightarrow 4f^1 5d(t_{2g})^{1-3}T_{1u}$	39890	40450	39310	1140
	$4f^{2-3}T_{1g} \rightarrow 4f^1 5d(t_{2g})^{1-1}A_{1u}$	37530	38030	37000	1030
Nd^{3+}	$4f^{3-4}A_{1u} \rightarrow 4f^2 5d(t_{2g})^{1-4}E_g$	49530	50090	48940	1150
	$4f^{3-4}A_{1u} \rightarrow 4f^2 5d(t_{2g})^{1-2}T_{1g}$	49500	49910	49070	840
Pm^{3+}	$4f^{4-5}A_{1g} \rightarrow 4f^3 5d(t_{2g})^{1-5}T_{1u}$	52490	53090	51830	1260
	$4f^{4-5}A_{1g} \rightarrow 4f^3 5d(t_{2g})^{1-3}T_{1u}$	55270	55770	54750	1020
Sm^{3+}	$4f^{5-6}T_{1u} \rightarrow 4f^4 5d(t_{2g})^{1-6}T_{2g}$	53780	54320	53290	1030
	$4f^{5-6}T_{1u} \rightarrow 4f^4 5d(t_{2g})^{1-4}T_{2g}$	58010	58480	57500	980
Eu^{3+}	$4f^{6-7}T_{1g} \rightarrow 4f^5 5d(t_{2g})^{1-7}A_{2u}$	63760	64190	63290	900
	$4f^{6-7}T_{1g} \rightarrow 4f^5 5d(t_{2g})^{1-5}A_{2u}$	67590	67990	67160	830
Gd^{3+}	$4f^{7-8}A_{1u} \rightarrow 4f^6 5d(t_{2g})^{1-8}T_{2g}$	78280	78850	77950	900
	$4f^{7-8}A_{1u} \rightarrow 4f^6 5d(t_{2g})^{1-6}T_{1g}$	80870	81450	80180	1270
Tb^{3+}	$4f^{8-7}A_{2g} \rightarrow 4f^7 5d(t_{2g})^{1-9}T_{2u}$	28300	28740	28190	550
	$4f^{8-7}A_{2g} \rightarrow 4f^7 5d(t_{2g})^{1-7}T_{2u}$	33900	34240	33530	710

Tabla 6.7: Transiciones mínimo a mínimo, T_e , absorciones y emisiones verticales (ΔE_{abs} , ΔE_{em}) y desplazamiento Stokes ($\Delta E_{abs} - \Delta E_{em}$). Resultados de cálculos MS-CASPT2. Valores en cm^{-1} .

dan un valor de 1020 cm^{-1} , más bajo que el experimental porque el desplazamiento de la distancia de equilibrio también está subestimado respecto al obtenido en el experimento: 0.042 \AA frente a 0.050 \AA . En el caso de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$,¹³³ el espectro de emisión a 77 K muestra cuatro bandas, estando la más baja entre 37000 cm^{-1} y 39000 cm^{-1} , con el máximo aproximadamente a 38000 cm^{-1} . El espectro de absorción da lugar a una banda intensa (con múltiples orígenes) entre 38500 cm^{-1} y 45000 cm^{-1} , según la cual es razonable asumir que el máximo en la primera banda de absorción está alrededor de los 40000 cm^{-1} . Esto da lugar a un desplazamiento Stokes de unos 2000 cm^{-1} . De nuevo nuestros cálculos subestiman el valor experimental y obtenemos un desplazamiento de 1140 cm^{-1} . Los datos experimentales disponibles para el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tb}^{3+}$,¹²⁹ muestran un espectro de absorción a 10 K con una banda permitida por el espín entre 41380 cm^{-1} y 43000 cm^{-1} , aproximadamente, con el máximo alrededor de 41700 cm^{-1} , y una banda prohibida por el espín entre 34330 cm^{-1} y 36800 cm^{-1} , con el máximo en unos 35000 cm^{-1} . La diferencia entre estos dos máximos, 6700 cm^{-1} , no está lejos de nuestro resultado teórico, 5500 cm^{-1} , teniendo en cuenta que el acoplamiento espín-órbita será distinto en los estados $4f^7 5d(t_{2g})^{1-9}T_{2u}$ y $4f^7 5d(t_{2g})^{1-7}T_{2u}$. En cuanto al espectro de emisión de este sistema, no tenemos conocimiento de la existencia de datos experimentales. Según nuestros resultados y asumiendo que subestiman los valores para Ce^{3+} y Pr^{3+} , podemos predecir un origen de emisión, permitida y prohibida por el espín, en unos $1100\text{-}1200$ y $900\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ por encima de la correspondiente absorción.

Las transiciones calculadas en este capítulo comparan bastante bien con los datos experimentales aunque, para realizar un comparación directa, sería necesario incluir el acoplamiento espín-órbita, ya que sabemos que este acoplamiento va a incrementar la transición $4f \rightarrow 5d$ en el caso de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ unos 1000 cm^{-1} ,¹²⁸ aunque no es fácil saber el efecto de este acoplamiento en el resto de iones. Sin embargo, el objetivo de este trabajo se centra en el estudio de la variación de la estructura y transiciones $4f \rightarrow 5d$ a lo largo de la serie, y no en el estudio detallado de la espectroscopia, para lo cual no es necesario incluir el acoplamiento espín-órbita. Así, por ejemplo, el desplazamiento Stokes, definido como la diferencia entre la absorción y la emisión verticales, no va a verse afectado significativamente por este acoplamiento espín-órbita ya que depende de las longitudes de enlace en los estados fundamental y excitado y de las frecuencias vibracionales, pero si quisiéramos hacer un estudio detallado de las transiciones en cada ión, sí sería necesario tenerlo en cuenta.

Transiciones de alto y bajo espín. Energía de inversión del espín (*spin-flip*)

Podemos estimar la energía de inversión del espín en la excitación $4f \rightarrow 5d$, calculándola como la diferencia entre los valores de la transición $4f \rightarrow 5d$ de alto espín (AS) y la de bajo espín (BS). Esta última transición sería la excitación de un electrón f de un estado $4f^n$ con la máxima multiplicidad, a un orbital d pero dando lugar a un estado $4f^{n-1}5d^1$ de multiplicidad de espín menor a la máxima. Esta energía de inversión está dominada por la energía de intercambio $4f - 5d$, por lo tanto en el Ce^{3+} no podemos hacer esta estimación ya que sólo presenta un electrón de capa abierta y no va a haber interacción de intercambio, ya que esta es una interacción bielectrónica. Hay que destacar que, al igual que ocurre con el $10Dq$, esta diferencia no es la integral de intercambio $4f - 5d$ debido a la presencia de electrones f adicionales y a los desdoblamientos creados por los ligandos. En la tabla (6.8) y en la figura (6.7) se muestran los valores de estas diferencias de energía.

	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
SA-CASSCF	-2526	38	5109	7151	6063	5472	12759
MS-CASPT2	-2363	-31	2776	4232	3833	2585	5600

Tabla 6.8: Diferencia de energía entre las transiciones $4f \rightarrow 5d$ de alto espín (AS) y bajo espín (BS), $E_{BS} - E_{AS}$. Valores en cm^{-1} .

Como podemos, ver tanto en la tabla (6.8) como en la figura (6.7), los iones Pr^{3+} y Nd^{3+} , a nivel MS-CASPT2, presentan valores negativos, es decir, la configuración $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ de bajo espín se sitúa en energías más bajas que la de alto espín, aunque en el caso del Nd^{3+} es prácticamente inapreciable. Podemos esperar que al incluir el acoplamiento espín-órbita, el estado de máxima multiplicidad sea más estable energéticamente. En el resto de los iones se observa una tendencia creciente a lo largo de la serie, con un aumento brusco para el Tb^{3+} , lo que indica que la interacción de intercambio es mayor a menor tamaño de ión. Hay que destacar el valor para el Tb^{3+} , que es bastante más alto que el de los iones anteriores y, de nuevo, esto es debido a que el estado excitado $4f^75d(t_{2g})^1$ es especialmente estable ya que la capa $4f$ está semillena, de modo que la interacción de intercambio es máxima. En la figura (6.7) se observa el efecto de la correlación electrónica dinámica en esta diferencia de energía. Para los iones Pr^{3+} y Nd^{3+} es

despreciable, pero a medida que avanzamos en la serie, la correlación hace que la diferencia de energía entre las transiciones de alto y bajo espín no crezca tan rápidamente.

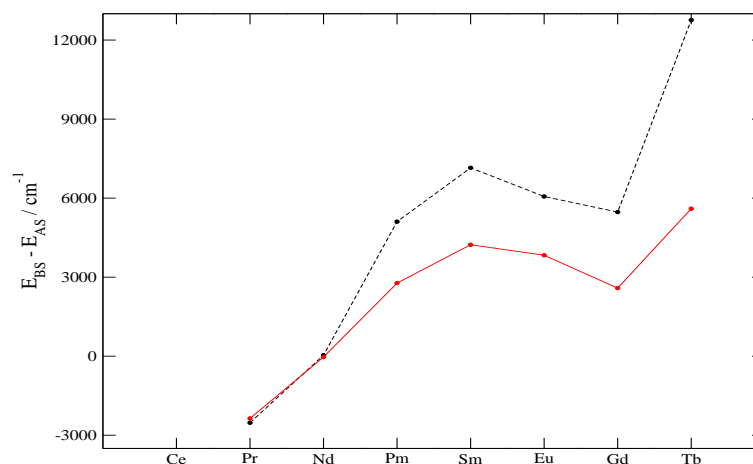


Figura 6.7: Diferencias de energía entre las transiciones $4f \rightarrow 5d$ de alto espín (AS) y de bajo espín (BS), $E_{BS} - E_{AS}$, a nivel SA-CASSCF (línea discontinua negra) y a nivel MS-CASPT2 (línea continua roja).

En la figura (6.8) comparamos las diferencias entre los estados más bajos de alto espín y bajo espín entre los iones libres y los iones dopados en la elpasolita a nivel MS-CASPT2. Vemos que estas diferencias de energías no son muy grandes a pesar de que los orbitales $5d$ son muy externos y se ven afectados por el campo de ligandos. Es decir, la energía de inversión de espín no es muy diferente en los iones libres y en los iones dopados, lo que indica que las interacciones de intercambio también son parecidas.

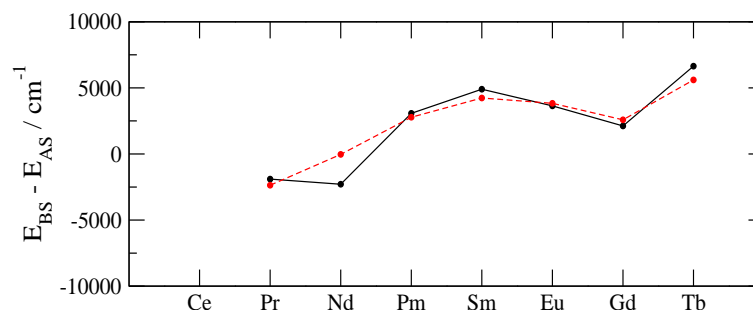


Figura 6.8: Diferencias de energía entre los estados más bajos de alto y bajo espín de las configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ para iones libres (línea discontinua roja) y de las configuraciones $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ para los iones dopados en la elpasolita (línea continua negra). Cálculos MS-CASPT2.

El resultado mostrado en la figura (6.8) junto con el hecho de que el efecto del campo de ligandos es bastante constante a lo largo de la serie, figura (6.4), y que la estabilización del baricentro también varía poco en la serie, figura (6.5), hacen que la variación de las transiciones en los iones dopados en la elpasolita estén determinadas por la variación de estas transiciones en los iones libres.

6.5. Conclusiones

Las transiciones $4f \rightarrow 5d$ han sido estudiadas en muchos cristales pero existen medidas experimentales en muy pocos iones de la serie lantánida, tanto en fase gas como en cristales. Debido a esto, se han utilizado modelos empíricos para interpretar estos datos experimentales y hacer predicciones en cualquier lantánido y cualquier cristal. Pero estos modelos utilizan información que no siempre está disponible. Así, en este apartado hemos obtenido valores teóricos de propiedades asociadas a los estados locales de carácter dominante $4f^n$ y $4f^{n-1}d^1$ de estos iones, tanto en fase gas como impurezas en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Es decir, se ha obtenido la dependencia con el número de electrones de capa abierta de la estructura y de las transiciones $4f \rightarrow 5d$ en estas impurezas.

En concreto, hemos estudiado los iones lantánidos trivalentes, de Ce a Tb, y hemos obtenido, para los defectos formados por el lantánido y su primera esfera de coordinación, $(\text{LnCl}_6)^{3-}$, las longitudes de enlace y frecuencias de vibración totalmente simétricas en las configuraciones $4f^n$, $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{n-1}5d(e_g)^1$, y sus variaciones en las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})$ y $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)$. También hemos calculado las energías de transición mínimo a mínimo y verticales, así como el desplazamiento Stokes y una estimación de la energía de inversión del espín (*spin-flip*). En el caso de los iones libres, hemos calculado las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ y el cuarto potencial de ionización. Todo los resultados han sido obtenidos al nivel de cálculo MS-CASPT2.

En el estudio de los iones libres, la comparación de los valores calculados del cuarto potencial de ionización con los experimentales es satisfactoria y podemos esperar que las diferencias se corrijan al incluir el acoplamiento espín-órbita. En cuanto a las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$, hemos encontrado una variación muy marcada a lo largo de la serie y que está controlada por el potencial de ionización de los orbitales $4f$.

Al estudiar la estructura de los *clusters*, encontramos el siguiente patrón de distancias de equilibrio, que podemos considerar como general para la serie lantánida:

$$R_e[4f^{n-1}5d(t_{2g})^1] < R_e[4f^n] < R_e[4f^{n-1}5d(e_g)^1]$$

Esta tendencia no está de acuerdo con la creencia generalizada, según la cual la distancia de equilibrio en los estados $4f^{n-1}5d^1$ es mayor que en los estados $4f^n$ y puede implicar distintas interpretaciones de mecanismos de luminiscencia. En la literatura no existen datos experimentales para las distancias de equilibrio en los estados $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, pero hay estimaciones, a partir de análisis de progresiones vibracionales, del desplazamiento de estas longitudes de enlace en la transición $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$. Estas estimaciones se limitan a los sistemas $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tb}^{3+}$, y solamente en éste último se espera que este desplazamiento sea negativo, como el encontrado en los cálculos *ab initio*. La comparación de los valores estimados experimentalmente y los calculados muestra que los cálculos subestiman los valores experimentales. En cuanto a las frecuencias de vibración, cambian muy poco con las excitaciones a lo largo de la serie y parecen estar ligeramente sobrestimadas si se comparan con los valores experimentales obtenidos para Ce^{3+} y Tb^{3+} .

Estudiando las transiciones $4f \rightarrow 5d$, se observa que la variación de éstas a lo largo de la serie es muy similar a la encontrada en los iones libres. Esto es así debido a que el efecto del campo cristalino y la estabilización del baricentro es bastante constante y la interacción de intercambio es similar a la de los iones libres.

La estabilización de las transiciones al baricentro de las impurezas con respecto a la transición $4f \rightarrow 5d$ en los iones libres es debida, en dos terceras partes, a los efectos de correlación dinámica de los ligandos, mientras que el resto es debida a relajación orbital, transferencia de carga y covalencia. Es decir, los efectos de polarización instantánea de los ligandos que tiene en cuenta el modelo de Judd-Morrison son responsables únicamente de dos tercios de la estabilización total de la transición. La estabilización adicional de la transición $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ se debe a la estabilización de los orbitales $5d(t_{2g})$ por el campo de ligandos.

También hemos obtenido el desplazamiento Stokes, calculado como la diferencia entre la energía de absorción y la de emisión, y su comparación con los escasos datos experimentales sugiere la existencia de una subestimación sistemática, la cual es una manifestación de la subestimación en el cambio de las longitudes de enlace en la excitación $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$.

Por último, hemos estimado la energía de inversión de espín (*spin-flip*), como la diferencia de energía entre las transiciones de alto y bajo espín. Esta energía está determinada por la energía de intercambio $4f - 5d$, y encontramos que sigue una tendencia creciente a lo largo de la serie y es bastante similar en los iones libres y en las impurezas.

Capítulo 7

El ión U^{3+} en el vacío y en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Estados de las configuraciones $5f^3$, $5f^26d^1$ y $5f^27s^1$

7.1. Introducción

Los elementos actínidos generan un gran interés, no solo desde el punto de vista tecnológico sino también desde el punto de vista social debido a su naturaleza radiactiva y sus implicaciones en el desarrollo y proliferación de combustible y armamento nucleares, así como en el tratamiento y gestión de los residuos generados y los problemas medioambientales que provocan. Por ello, se ha llevado a cabo un gran esfuerzo tecnológico multidisciplinar y se ha reconocido la necesidad de un estudio a nivel fundamental de estos elementos y sus compuestos para lograr un mayor conocimiento de su naturaleza y propiedades.

Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, las propiedades espectroscópicas de las impurezas de actínidos en cristales, al igual que las impurezas de lantánidos, generan un gran interés, tanto fundamental como aplicado. Por ejemplo, las energías relativas de las configuraciones $5f^n$ y $5f^{n-1}6d^1$ determinan propiedades como la existencia o no de luminiscencia, que es muy importante en el desarrollo de láseres de estado sólido. Sin embargo, la espectroscopia electrónica de iones actínidos trivalentes ha sido poco estudiada en comparación con la de los lantánidos. Una razón obvia es la inestabilidad de la mayoría de estos elementos, pero también por la gran actividad redox que presentan. La capa $5f$ de los actínidos posee una mayor extensión espacial que la capa $4f$ en los lantánidos, de forma que estos electrones f , en los actínidos más ligeros, forman parte activa del enlace haciendo que el uranio, por ejemplo, forme especies químicamente estables en estados de oxidación +2, +3, +4, +5 y +6. Así, la síntesis a temperaturas altas de cristales dopados con U^{3+} da lugar a productos que contienen uranio en varios estados de oxidación. Esto ha limitado enormemente la cantidad y el tipo de experimentos con estos elementos, dando lugar a una falta de datos experimentales. Pero la importancia tecnológica y social de la química de los actínidos hace que los cálculos teóricos *ab initio* en esta parte de la tabla sean más relevantes que en otros elementos.

Los primeros estudios de cristales dopados con U^{3+} datan de principios de la década de los 60, motivados por su potencial uso como láseres de infrarrojo. Se llevaron a cabo gran cantidad de estudios de U^{3+} dopado en CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 ,^{134,135} pero la coexistencia de iones uranio con distintos estados de oxidación dio lugar a discrepancias en la interpretación de los datos experimentales. En los años 70 aparecen distintos trabajos en los que se analizan las transiciones $f - f$ y se obtienen parámetros electrostáticos, de espín-órbita y de campo cristalino entre otros.¹³⁶ En 1980, Carnall y Crosswhite¹³⁷ estudian el sistema $LaCl_3:U^{3+}$ a partir del cual hacen estimaciones de datos espectroscópicos para el ión libre. En la década de los 80 se estudia la elpasolita Cs_2NaYCl_6 y se obtienen espectros de absorción $f - d$.¹³⁸⁻¹⁴⁰

El estudio teórico de estos elementos se suele llevar a cabo mediante el formalismo de la Teoría del Campo Cristalino, según la cual la estructura de niveles de energía surge de la interacción sucesiva de distintos hamiltonianos con las funciones de onda, eliminando gradualmente las degeneraciones.¹⁴¹ Así, tenemos interacciones debidas exclusivamente a los iones libres e interacciones con los ligandos. Para el caso de los estados f , la reproducción de los niveles de energía en los iones libres, requiere 19 parámetros,¹⁴²⁻¹⁴⁴ que se obtienen mediante ajustes de mínimos cuadrados a partir de datos experimentales. Cuando tenemos en cuenta el campo cristalino, vemos que estos parámetros, en el caso de los actínidos, presentan una magnitud dos veces mayor que en el caso de los lantánidos, siendo del mismo orden de magnitud que la interacción espín-órbita. Esto tiene como consecuencia un desdoblamiento mucho mayor de los niveles electrónicos del ión libre que en los lantánidos, generando una estructura mucho más complicada.¹⁴¹ Toda esta complicación asociada al estudio teórico y experimental de los actínidos pone de manifiesto la utilidad de la realización de cálculos *ab initio* en estos elementos.

En este trabajo se va a estudiar la estructura y espectroscopia de U^{3+} como impureza en la elpasolita Cs_2NaYCl_6 debido a que es un cristal con alta simetría, donde el uranio se sitúa en hueco octaédrico, lo que facilita el análisis de la estructura electrónica. Los niveles de energía $f^{n-1}d^1$ en estos elementos se ven involucrados en procesos de emisión en cascada,⁵ actúan como estados intermedios en la dispersión Raman⁴ y en procesos de *upconversion*¹⁴⁵ (proceso según el cual la luz emitida es de mayor energía que la utilizada en la excitación). Además, la relativamente baja energía de los niveles $5f^{n-1}6d^1$ de los actínidos, en comparación con la de los lantánidos, hace que el análisis del espectro $5f \rightarrow 5f$ sea más complejo.¹¹³ Por ello, en este apartado se va a estudiar la espectroscopia que involucra transiciones $f \rightarrow f$ y transiciones $f \rightarrow d$. Además, vamos a estudiar el ión libre, ya que es una referencia importante para estudiar posteriormente la estructura electrónica de este ión como impureza en sólidos. Además, debido a que el estudio experimental de los elementos f aislados es extremadamente complicado, hay una falta de datos experimentales en la literatura, donde se encuentran valores extrapolados a partir de experimentos en estado sólido.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸

7.2. Detalles de los cálculos

En este capítulo vamos a exponer los cálculos realizados en U^{3+} , tanto como impureza en Cs_2NaYCl_6 como ión libre.

Al igual que hicimos en el caso de los iones lantánidos, la correlación estática la tenemos en cuenta a través de cálculos SA-CASSCF y la correlación dinámica mediante cálculos

MS-CASPT2. La simetría utilizada es D_{2h} en lugar de O_h , ya que el programa utilizado, MOLCAS,¹⁴⁹ sólo trabaja con grupos de simetría abelianos. El espacio activo utilizado, tanto en el ión libre como en el cristal, es $[5f, 6d, 7s]^3$. En el caso del U^{3+} libre, también utilizamos la simetría D_{2h} porque nos permite calcular un número mayor de estados que la simetría C_i , por ejemplo. De este modo, podemos calcular todos los estados correspondientes a la configuración $5f^3$, que provienen de los términos atómicos: 4I , 4F , 4S , 4G , 4D , 2L , 2K , 2I , dos 2H , dos 2G , dos 2F , dos 2D y 2P . La simetría D_{2h} desdobra estos términos en estados $^4,2\Gamma_u$, pero este desdoblamiento es de muy pocos cientos de cm^{-1} .

En el estudio del *cluster* $(UCl_6)^{3-}$, los cálculos SA-CASSCF dan lugar a ocho conjuntos de orbitales moleculares, para cada configuración nuclear: para el conjunto de estados $5f^3$ se obtienen los orbitales correspondientes al promedio de todos los posibles estados 4A_u , 4T_u , 2A_u y 2T_u ; para los conjuntos de estados $5f^26d^1$ (tanto $5f^26d(t_{2g})^1$ como $5f^26d(e_g)^1$) y $5f^27s^1$, se obtienen los orbitales resultantes de promediar todos los estados 4A_g y 4T_g , mientras que para los estados 2A_g y 2T_g sólo promediamos los primeros 59 y 57 estados, respectivamente, debido a las limitaciones impuestas por el programa.

Con los cálculos SA-CASSCF obtenemos las funciones de onda necesarias para los cálculos MS-CASPT2 posteriores, que realizamos incluyendo la correlación dinámica de 21 electrones ocupando los orbitales moleculares con carácter principal de uranio $5d$, $6s$, $6p$, $5f$, $6d$ y $7s$, más 48 electrones de los orbitales moleculares con carácter principal de cloruro $3s$ y $3p$. Estos cálculos los denominamos MS-CASPT2(C148,U21) (en el caso del ión libre, denominamos a estos cálculos MS-CASPT2(U21)) y fueron realizados utilizando la técnica de *shift* imaginario (ver Apéndice A) debido a la existencia de pesos de referencia bajos. El *shift* utilizado fue de 0.15. Para obtener este valor, se realizaron una serie de cálculos de prueba previos con diferentes valores de *shift* en los que se observó que las energías y pesos de referencia de los distintos estados mantenían un comportamiento estable frente al *shift*. Además, la variación en las energías con el *shift* fué muy pequeña, por lo que se decidió tomar el menor valor de ellos para realizar los cálculos y no hacer una extrapolación a *shift* cero.

Los conjuntos de base utilizados han sido los siguientes: para el uranio, el conjunto de primitivas ($14s10p12d9f$) correspondientes al *core* $[Xe, 4f]$ fue contraído a $[6s5p6d4f]$.¹¹⁷ Además, hemos añadido tres funciones de polarización gaussianas de tipo *g*, obtenidas por solapamiento radial con el orbital $5f$ del uranio y las hemos contraído a dos funciones *g*. Es decir, para el uranio hemos usado el *core* $[Xe, 4f]$ y la base $(14s10p12d9f3g)/[6s5p6d4f2g]$. En el caso del cloruro y del segundo vecino Na^+ (necesario para satisfacer las condiciones de ortogonalidad fuerte), hemos usado la misma representación que en el cálculo de los iones lantánidos, es decir, para el cloruro un potencial modelo de *core* $[Ne]$ y la base $(7s7p)$ ¹¹⁸ aumentada en una función difusa $1p$ para aniones¹¹⁹ y una función $1d$ de polarización,¹²⁰ quedando una base $(7s7p1d)/[3s4p1d]$, y para el sodio la base $(7s4p)/[1s1p]$.¹¹⁹

Por último, hemos realizado cálculos de interacción de configuraciones multirreferenciales con acoplamiento espín-órbita utilizando la técnica de desplazamiento de estados independientes del espín (técnica *spin-free-state-shifted*, sfss^{58,59}). Mediante esta técnica se separan los efectos de correlación electrónica del acoplamiento espín-órbita de manera efectiva,^{58,60,61} ya que el tratamiento simultáneo de estos dos efectos es muy costoso computacionalmente. Para ello se realiza un cálculo independiente del espín al mayor nivel metodológico posible de forma que se tienen en cuenta los efectos de la correlación electrónica dinámica y otro, también independiente del espín, pero en un espacio y calidad menor. A continuación, desplazamos las energías obtenidas en el cálculo con el espacio

pequeño a los valores obtenidos en el cálculo de mayor calidad y realizamos el cálculo CI incluyendo el acoplamiento espín-órbita (SO-CI). El espacio CI utilizado para los cálculos con acoplamiento espín-órbita está definido por la referencia CAS[5*f*,6*d*,7*s*] más todas las excitaciones simples desde estos orbitales (cálculo CAS-CI(S)). Los orbitales moleculares usados son obtenidos en un cálculo SA-CASSCF con las siguientes bases y *cores*: para el uranio utilizamos el mismo *core* [Xe,4*f*] con la base (14*s*10*p*12*d*9*f*)/[6*s*5*p*6*d*4*f*], y para el cloruro usamos también el mismo *core* [Ne] y la base (7*s*7*p*)/[3*s*4*p*]. Los coeficientes de desplazamiento de estados independientes del espín, δ_i , se obtienen a partir de los resultados MS-CASPT2. Estos cálculos espín-órbita han sido llevados a cabo con una versión modificada de COLUMBUS.¹⁵⁰

Los cálculos independientes del espín, SA-CASSCF y MS-CASPT2, han sido llevados a cabo utilizando el hamiltoniano Cowan-Griffin-AIMP, definido en la ecuación (3.45), y los cálculos multirreferenciales con acoplamiento espín-órbita se han realizado con el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP de la ecuación (3.38).

7.3. El ión libre U^{3+}

En este apartado vamos a estudiar la espectroscopia del ión libre U^{3+} , pero únicamente la correspondiente al conjunto de estados de la configuración $5f^3$, ya que los estados $5f^26d^1$ han sido estudiados previamente.¹⁵¹

El cálculo de la estructura electrónica en el ión libre es muy importante ya que en la literatura no existen datos experimentales de los estados de las configuraciones f^n para ningún ión en la serie actínida y únicamente de un ión en la serie lantánida, el ión Pr^{3+} .¹⁴⁶ Los datos que habitualmente se toman como experimentales en estos iones son el resultado de extrapolaciones a partir de experimentos en estado sólido. Por ello, los resultados de esta sección nos van a servir como una referencia en el estudio de la estructura electrónica de U^{3+} dopado en Cs_2NaYCl_6 , pero además servirán como una fuente de datos para el ión libre sin extrapolaciones.

En un primer paso, realizamos cálculos independientes del espín, a nivel SA-CASSCF/MS-CASPT2, cuyos resultados se muestran en la tabla (7.1). En primer lugar hemos estudiado los espacios activos $[5f]^3$ y $[5f,6d,7s]^3$ para ver la importancia de los orbitales 6*d* y 7*s* en este estado de oxidación, +3, intermedio entre el estado +4, para el cual podemos eliminar del espacio activo estos orbitales 6*d* y 7*s*, y estados de oxidación menores, donde deben ser incluidos. En ambos espacios minimizamos la energía promedio de todos los estados de la configuración $5f^3$. En el espacio CAS[5*f*,6*d*,7*s*]³ también hicimos un cálculo en el que promediamos con peso relativo 10 a las configuraciones $5f^3$ y peso 1 a las configuraciones $5f^16d^2$, $5f^16d^17s^1$ y $5f^17s^2$, permitidas por simetría en dicho espacio. Esto lo llevamos a cabo para estudiar la importancia de mejorar variacionalmente los orbitales 6*d* y 7*s*.

Al incluir los orbitales 6*d* y 7*s* en el espacio activo, se produce un efecto pequeño y uniforme en las energías SA-CASSCF (disminuyen del orden de 1000-3000 cm^{-1} , salvo alguna excepción); sin embargo, el efecto es dramático en los cálculos MS-CASPT2, lo que indica que el espacio $[5f]^3$ es insuficiente como espacio de orden cero para el tratamiento perturbativo. La optimización de los orbitales 6*d* y 7*s* incluyéndolos, con pesos relativos pequeños, en las configuraciones del promedio CAS en las que están ocupados, tiene un efecto menor, disminuyendo las transiciones entre 200 y 500 cm^{-1} , tanto a nivel

SA-CASSCF como a nivel CASPT2. Tomaremos estos resultados como definitivos, sin acoplamiento espín-órbita (columna C en tabla 7.1).

Término	SA-CASSCF			MS-CASPT2		
	(a)	(b)	(c)	(A)	(B)	(C)
4I	0	0	0	0	0	0
4S	10045	9087	8826	2676	6370	6152
4F	9975	8979	9094	4352	6752	6474
1^2H	10367	9222	8599	3798	6992	6776
1^2G	13591	12157	11503	5581	9413	9210
4G	15761	14477	14505	8960	11400	11046
2K	15311	15113	14409	11745	12059	11927
1^2D	18572	16756	16085	8253	12967	12638
2P	18625	16771	16211	7953	12865	12671
4D	25630	23492	23551	14569	18415	17971
2I	24477	23903	23260	17538	19027	18754
2^2D	28545	25930	25374	14236	19983	19628
2L	24956	25111	24480	20713	20280	19911
2^2H	27855	26716	26036	17473	20368	20167
1^2F	33898	30001	29656	15763	23900	23292
2^2G	42625	40287	39661	27013	31030	30668
2^2F	61297	55894	55341	36526	44664	44042

Tabla 7.1: Energías de los términos del ión libre correspondientes a la configuración $5f^3$. (a): SA($5f^3$)-CASSCF[$5f$]³; (b) SA($5f^3$)-CASSCF[$5f, 6d, 7s$]³; (c) SA($10 \times 5f^3 + 1 \times \text{otros}$)-CASSCF[$5f, 6d, 7s$]³; (A), (B) y (C): MS($5f^3$)-CASPT2($5d6s6p5f$) basados en (a), (b) y (c), respectivamente. Todos los valores en cm^{-1} .

A continuación, realizamos cálculos incluyendo el acoplamiento espín-órbita utilizando el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP (ecuación 3.38). A estos cálculos los denominamos CGWB-AIMP. Además de estos resultados, en este apartado vamos a incluir los resultados obtenidos por B. O. Roos utilizando un método teórico basado en cálculos con todos los electrones (*all-electron*) con el hamiltoniano de Douglas-Kroll-Hess a segundo orden.^{102,152} A estos cálculos los denominamos DKH-AE. De este modo podemos hacer una comparación entre los dos métodos teóricos y hacer una estimación de la calidad de los resultados.¹⁵³ Este autor llevó a cabo cálculos SA-CASSCF/MS-CASPT2 en espacios $[5f]^3$ y $[6p, 5f]^9$ para comprobar la importancia de los orbitales internos de valencia, en los que se calcularon 35 cuartetos (4I , 4F , 4S , 4G , 4D) y 43 dobletes (2H , 2G , 2P , 2D , 2K). En un segundo paso realizó cálculos de interacción de estados con acoplamiento espín-órbita en espacio activo restringido y corregidos vía CASPT2 (CASPT2-*corrected*, *restricted-active-space state-interaction*, RASSI-SO),¹⁵⁴ donde se incluyeron las interacciones entre todos los cuartetos y dobletes obtenidos en el paso anterior. Estos cálculos se llevaron a cabo con MOLCAS.¹⁴⁹

Los resultados de ambos métodos teóricos se muestran en la tabla (7.2), donde también incluimos los datos estimados por Carnall y Crosswhite^{147,148} a partir del análisis de datos espectroscópicos obtenidos en U^{3+} dopado en LaCl_3 utilizando Teoría de Campo Cristalino y que suelen ser tomados como valores experimentales en el ión libre. Esta extrapolación se hace hasta una energía de 15000 cm^{-1} , pero además, Berg *et al.*¹⁵⁵ han asignado nueve

líneas entre 21190 cm^{-1} y 27079 cm^{-1} . Sólo se han incluido los niveles hasta los aportados por Carnall y Crosswhite, pero se han obtenido, utilizando el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP, todos los niveles de la configuración $5f^3$. Estos se extienden hasta unos 54000 cm^{-1} aproximadamente y pueden ser consultados en el material suplementario, en la tabla (A.1).

J	Término	Carnall y Crosswhite ^a	CGWB-AIMP	DKH-AE
9/2	4I	0	0	0
11/2	4I	4265	4627	4990
3/2	4F	6776	8044	7292
13/2	4I	8024	8711	9415
9/2	$1^2H, 1^2G$	9375	10128	9802
5/2	4F	9599	11122	11003
3/2	4S	10865	12030	11279
5/2	4G	10929	13413	13794
15/2	4I	11392	12344	13144
7/2	$^4F, 1^2G$	11211	12622	12334
7/2	4G	12977	15441	15374
9/2	4F	14359	16005	16024
11/2	1^2H	15259	16625	16814
3/2	$1^2D, ^4S, ^2P$	15537	18306	17858
13/2	2K	15872	17891	19038

Tabla 7.2: Niveles de energía de la configuración $5f^3$ para el ión U^{3+} libre, relativas a $^4I_{9/2}$. ^aValores extrapolados a partir de datos espectroscópicos de U^{3+} en $LaCl_3$. Valores en cm^{-1} .

En esta tabla (7.2) se observa como, tanto los niveles teóricos como los extrapolados, tienen el mismo orden y siguen el mismo patrón. El desdoblamiento espín-órbita es ligeramente mayor en el cálculo teórico y los niveles aparecen sistemáticamente a energías mayores que las estimadas por Carnall. Las desviaciones se encuentran entre 750 y 1500 cm^{-1} , con alguna excepción común a ambos métodos: los dos niveles que proceden del término 4G ($J = 5/2, 7/2$) aparecen entre 2400 y 2800 cm^{-1} por encima, pero su diferencia de energía total está de acuerdo con los cálculos CGWB-AIMP, con una ligera discrepancia con los cálculos Douglas-Kroll, probablemente debido a la falta de contribuciones de algún término no incluido en dicho cálculo, como el primero de los dos 2F , ya que, como mencionamos anteriormente, en estos cálculos DKH se obtienen todos los términos cuartetos pero no todos los dobletes. El nivel $J = 3/2$ a 15537 cm^{-1} aparece, en los cálculos CGWB-AIMP, unos 2880 cm^{-1} más arriba, y unos 2300 cm^{-1} , también más arriba, en los cálculos DKH-AE. Este nivel surge de los términos 1^2D y 4S , aunque no tiene un carácter muy claro. Por último, el nivel $J = 13/2$, que proviene fundamentalmente del término 2K , está 2000 cm^{-1} por encima en el cálculo CGWB-AIMP (el resultado DKH-AE muestra una desviación mayor, pero de nuevo es debido probablemente a la falta de contribución del término 2I).

En la tabla (7.3) mostramos el análisis de las funciones de onda espín-órbita en función de los términos independientes del espín, correspondiente a los resultados de los cálculos CGWB-AIMP.

Tabla 7.3: Energías en cm^{-1} y porcentajes de términos atómicos en los niveles de la configuración $5f^3$ en el ión U^{3+} libre. Energías relativas al estado fundamental $5f^3$ ($^4I_{9/2}$). Cálculos CGWB-AIMP.

Nivel	Energía	Porcentajes						
$J = 1/2$		2P	4D					
1	19181	71.2	28.8					
2	25299	28.8	71.2					
$J = 3/2$		4F	4S	2P	1^2D	4D	2^2D	
1	8044	65.2	3.2	6.8	21.2	0.6	2.9	
2	12030	13.4	65.4	20.2	0.4	0.5	0.0	
3	18306	16.0	23.1	17.7	23.4	11.3	8.5	
4	22285	0.4	2.8	9.0	10.5	45.9	30.6	
5	26265	4.6	4.3	31.2	27.0	14.5	18.4	
6	30382	0.3	1.2	15.0	17.3	26.9	39.3	
$J = 5/2$		4F	4G	1^2D	4D	2^2D	1^2F	2^2F
1	11122	79.9	6.1	10.0	0.0	0.1	3.8	0.0
2	13413	8.4	82.0	0.5	0.5	1.0	7.5	0.1
3	20547	5.5	3.8	35.3	23.1	26.5	5.6	0.1
4	22804	5.0	1.3	51.9	30.7	7.3	3.8	0.0
5	29568	0.2	5.3	1.8	33.4	6.3	52.9	0.0
6	34742	1.0	1.5	1.0	11.9	58.5	25.1	1.0
7	54410	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	0.7	98.5
$J = 7/2$		4F	4G	1^2G	4D	1^2F	2^2G	2^2F
1	12622	53.2	4.6	41.1	0.0	1.1	0.0	0.0
2	15441	25.5	60.2	11.6	0.1	2.5	0.2	0.0
3	18597	20.2	31.8	46.3	0.1	1.5	0.0	0.0
4	27181	0.1	0.7	0.3	90.7	6.9	0.4	0.9
5	35089	0.8	2.0	0.8	7.7	82.8	5.0	0.9
6	39648	0.1	0.5	0.0	0.1	3.8	87.7	7.7
7	52291	0.0	0.1	0.0	1.3	1.4	6.6	90.4
$J = 9/2$		4I	1^2H	4F	4G	1^2G	2^2H	2^2G
1	0	82.8	15.6	0.1	0.2	1.2	0.1	0.0
2	10128	13.3	40.0	10.0	5.0	31.6	0.0	0.0
3	16005	2.9	25.4	62.3	0.8	7.4	0.8	0.3
4	19563	0.6	9.1	1.1	85.5	0.6	2.2	0.9
5	23567	0.5	8.2	25.5	2.5	52.1	11.0	0.2
6	28211	0.0	1.6	0.6	5.7	7.0	79.8	5.1
7	38805	0.0	0.0	0.3	0.2	0.1	5.9	93.4
$J = 11/2$		4I	1^2H	4G	2I	2^2H		
1	4627	94.8	5.0	0.1	0.1	0.0		

Tabla 7.3: continuación

Nivel	Energía	Porcentajes				
2	16625	4.4	75.4	16.5	3.0	0.6
3	22346	0.6	16.3	45.0	9.4	28.0
4	24936	0.1	0.6	30.0	60.3	8.9
5	32480	0.2	2.4	8.1	27.0	62.3
$J = 13/2$		4I	2K	2I		
1	8711	94.5	4.8	0.7		
2	17891	5.4	90.6	4.0		
3	28137	0.1	4.6	95.2		
$J = 15/2$		4I	2K	2L		
1	12344	86.0	13.2	0.9		
2	21351	12.3	57.2	30.5		
3	28513	1.7	29.7	68.5		
$J = 17/2$		2L				
1	30064	100.0				

Por último, en la figura (7.1), se muestra la representación gráfica de las energías de los niveles y términos calculados con el hamiltoniano CGWB-AIMP junto con las estimaciones de Carnall y Crosswhite. En este punto es difícil decidir cuál es la precisión de los valores estimados por Carnall y si los presentes resultados teóricos son más fiables.

Sin embargo, podemos llegar a alguna conclusión utilizando los únicos datos experimentales en fase gas disponibles, los del ión Pr^{3+} . Sabemos, por el trabajo de Liu y Beitz¹⁴⁶ en este ión, que la constante de acoplamiento espín-órbita es un 2 % menor en $LaCl_3$ que en el ión libre y que el parámetro de repulsión $4f - 4f$ es un 4.6 % menor en el sólido que en fase gas. Además, se han estimado cambios similares para el ión Pu^{3+} (una reducción de un 2.8 % para la constante de acoplamiento espín-órbita y un 2.7 % para la repulsión $f - f$), pero el análisis no es tan claro como en el caso del Pr^{3+} . En el caso del uranio, como en el resto de actínidos, no existe ningún dato experimental, pero podemos comparar los valores estimados por Carnall a partir del sistema $LaCl_3:U^{3+}$ con datos experimentales en otros sólidos. Esta comparación la hacemos en la tabla (7.4), donde se observa que los valores estimados por Carnall para los niveles del ión libre son muy parecidos a los baricentros de estos niveles en sólidos. Si los cambios ocurridos en Pr^{3+} y Pu^{3+} también se producen en el uranio, podemos esperar que el valor de las transiciones sea mayor en el ión libre que en cualquiera de los tres sólidos que se muestran en la tabla, en un 3-4 %.

Es decir, podemos sugerir que los valores de las transiciones van a ser mayores que los estimados por Carnall y Crosswhite. Si esto es así, entonces las energías calculadas mostrarían un valor que estaría sobrestimado unos 1000 cm^{-1} de media, y estarían en la línea de cálculos similares en la configuración $5f^2$ del ión libre U^{4+} ,¹⁵⁶ donde se muestra una desviación positiva sistemática de unos 700 cm^{-1} con respecto al experimento.

J	Término	Cloruro ^a	Bromuro ^a	Ioduro ^a	Carnall
9/2	4I	0	0	0	0
11/2	4I	4258	4269	4276	4265
3/2	4F	6767	6759	6698	6776
13/2	4I	7983	8003	8017	8024
9/2	$1^2H, 1^2G$	9244	9274	9261	9375
5/2	4F	9680	9662	9586	9599
3/2	4S	10106	10668	10668	10865
5/2	4G	10877	10903	10860	10929
15/2	4I	11239	11205	11169	11392
7/2	$^4F, 1^2G$	11582	11545	11490	11211
7/2	4G	13038	13021	12912	12977
9/2	4F	14373	14386	-	14359

Tabla 7.4: Valores experimentales de los niveles $5f^3$, en cm^{-1} . ^aBaricentros de los niveles debido al campo cristalino en K_2LaCl_5 , K_2LaBr_5 y K_2LaI_5 (H. P. Andres, *et al*, Phys. Rev. B **54** 3830 (1996)).

Por tanto, el estudio de los datos espectroscópicos de la configuración $5f^3$ en estado sólido y en fase gas que existen en la literatura,¹⁴⁶ y comparándolos con los cálculos teóricos realizados en este trabajo (cuya precisión está estimada a partir de comparaciones con el experimento en el ión libre U^{4+} , que se corresponde a una configuración $5f^2$), sugiere que las energías de la configuración $5f^3$ en U^{3+} se encuentran entre los resultados de los cálculos *ab initio* y las estimaciones realizadas por Carnall y Crosswhite, que se suelen referir como valores experimentales.

7.4. El ión U^{3+} dopado en Cs_2NaYCl_6

Los cálculos independientes del espín nos van a dar valiosa información estructural y van a ser el paso previo para los cálculos espín-órbita. El procedimiento ha sido el mismo al seguido en los iones lantánidos: primero hacemos cálculos SA-CASSCF en el espacio definido por los orbitales moleculares con carácter principal de uranio $5f$, $6d$ y $7s$. A continuación, incluimos la correlación dinámica mediante cálculos MS-CASPT2(Cl48,U21).

En las tablas (7.5) y (7.6) mostramos el resultado de estos cálculos independientes del espín, a nivel SA-CASSCF y MS-CASPT2 respectivamente. En ellas se muestran los resultados correspondientes tanto a los estados de máxima multiplicidad (cuartetos) como a los estados de multiplicidad más baja (dobletes). Pero en el caso de los dobletes sólo se incluyen los estados correspondientes a las configuraciones $5f^3$ y $5f^2d(t_{2g})^1$. Esto es debido a que el número de estados doblete es muy elevado y las restricciones del programa no nos han permitido calcularlos todos.

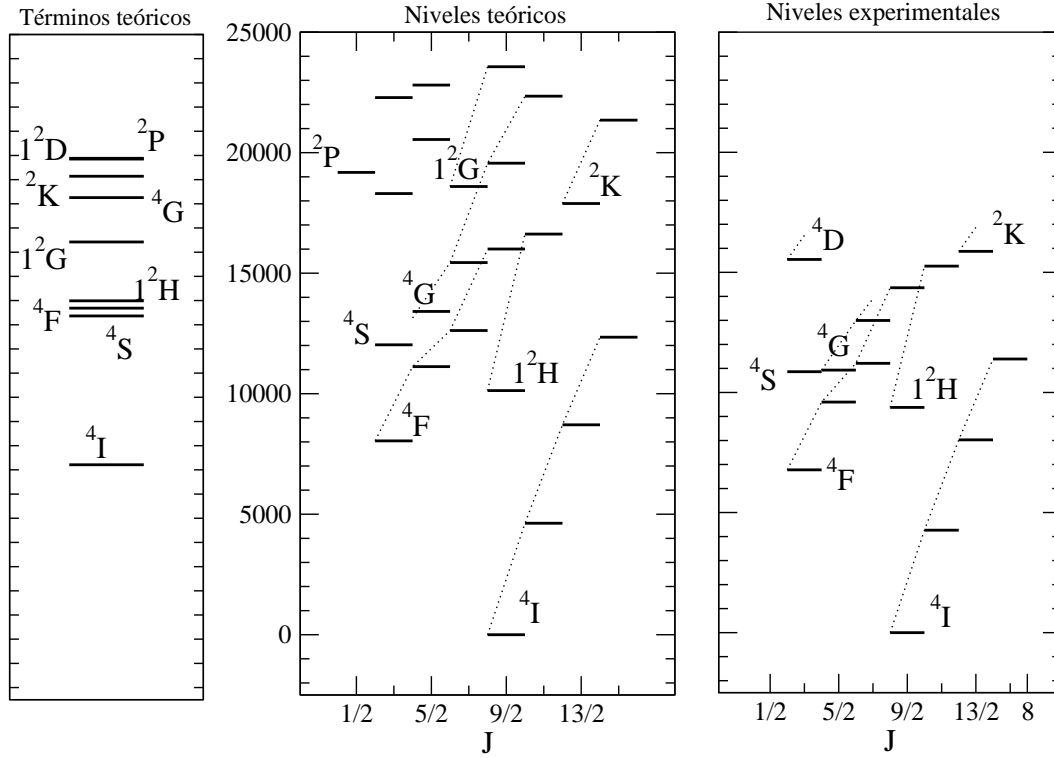


Figura 7.1: Energías de los niveles y términos de la configuración $5f^3$. Izquierda: términos obtenidos mediante cálculos CGWB-AIMP referidos a 4I y desplazados 7212 cm^{-1} para hacer coincidir este término con el promedio Landé de los niveles dominantes 4I . Centro: niveles obtenidos en cálculos CGWB-AIMP referidos al estado fundamental $^4I_{9/2}$. Derecha: niveles estimados por Carnall y Crosswhite a partir de datos experimentales de U^{3+} dopado en sólidos. Valores en cm^{-1} .

Si observamos la estructura del *cluster* $(UCl_6)^{3-}$, encontramos, tanto a nivel SA-CASSCF como MS-CASPT2, el siguiente patrón de distancias de equilibrio, que es igual al encontrado en los cálculos de impurezas de iones lantánidos:

$$R_e[5f^26d(t_{2g})^1] < R_e[5f^3] < R_e[5f^26d(e_g)^1]$$

Además hemos incluido en el cálculo los estados correspondientes a la configuración $5f^27s^1$, ya que en actínidos estos niveles $5f^{n-1}7s^1$ se encuentran bastante más cerca en energía de la configuración $5f^{n-1}6d(e_g)^1$ que en el caso de los lantánidos e interaccionan de manera notable con ellos. Podemos observar que al nivel de cálculo SA-CASSCF los estados $5f^27s^1$ presentan la misma distancia de equilibrio que los estados $5f^26d(e_g)^1$ aunque con frecuencias vibracionales menores, y a energías más altas. Pero al incluir la correlación electrónica dinámica mediante cálculos MS-CASPT2, que serán los definitivos en la etapa independiente del espín, se observa que estos estados se sitúan más cerca en energía a los $5f^26d(e_g)^1$, con distancias de equilibrio apreciablemente menores y, de nuevo, con frecuencias vibracionales también menores. En los cálculos se observa una mezcla configuracional importante entre los estados de ambas configuraciones, de modo que existe un solapamiento donde hay estados difíciles de clasificar como $5f^26d(e_g)^1$ o $5f^27s^1$. En las tablas de resultados hemos mostrado los rangos de energía en los que estos estados presentan un carácter claramente dominante de una configuración u otra. El estudio detallado

Estados	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
$2S + 1 = 4: {}^4\Gamma_{u,g}$			
Configuración $5f^3$ 1-3 ${}^4A_{1u}$, 1-2 ${}^4A_{2u}$, 1-3 4E_u , 1-3 ${}^4T_{1u}$, 1-5 ${}^4T_{2u}$	2.769 ± 0.002	320 ± 1	0 - 23541
Configuración $5f^26d(t_{2g})^1$ 1-2 ${}^4A_{1g}$, 1-4 ${}^4A_{2g}$, 1-6 4E_g , 1-7 ${}^4T_{1g}$, 1-6 ${}^4T_{2g}$	2.751 ± 0.002	321 ± 1	12015 - 34488
Configuración $5f^26d(e_g)^1$ 3 ${}^4A_{1g}$, 5 ${}^4A_{2g}$, 7-8 4E_g , 9-13 ${}^4T_{1g}$, 8-12 ${}^4T_{2g}$	2.803 ± 0.002	326 ± 4	39348 - 47583
Configuración $5f^27s^1$ 6 ${}^4A_{2g}$, 9 4E_g , 14,15,18 ${}^4T_{1g}$, 13 ${}^4T_{2g}$	2.803 ± 0.002	304 ± 1	56041 - 76566
$2S + 1 = 2: {}^2\Gamma_{u,g}$			
Configuración $5f^3$ 1-4 ${}^2A_{1u}$, 1-4 ${}^2A_{2u}$, 1-10 2E_u , 1-14 ${}^2T_{1u}$, 1-14 ${}^2T_{2u}$	2.765 ± 0.003	319 ± 1	8047 - 52861
Configuración $5f^26d(t_{2g})^1$ 1-5 ${}^2A_{1g}$, 1-5 ${}^2A_{2g}$, 1-8 2E_g , 1-13 ${}^2T_{1g}$, 1-13 ${}^2T_{2g}$	2.751 ± 0.002	320 ± 2	12873 - 35209

Tabla 7.5: Constantes espectrocópicas de $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} . Se muestran las distancias de equilibrio y frecuencias vibracionales medias, y los rangos de energía de las configuraciones. Cálculos SA-CASSCF.

de estados excitados correspondientes a esta configuración $5f^27s^1$ se llevará a cabo en el capítulo 9 de este trabajo.

En definitiva, para el sistema $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$, el patrón de distancias de equilibrio, que se muestra en la figura (7.2), es el siguiente:

$$R_e[5f^26d(t_{2g})^1] < R_e[5f^3] < R_e[5f^27s^1] < R_e[5f^26d(e_g)^1]$$

Al comparar los cálculos SA-CASSCF con los cálculos MS-CASPT2, vemos que la correlación electrónica dinámica afecta de manera importante a los resultados, como ya observamos en los cálculos de la serie lantánida. Las distancias de equilibrio sufren un acortamiento de unos 0.080 Å. Las transiciones mínimo a mínimo sufren un impacto considerable, de modo que hay cambios de hasta 5000 cm^{-1} . Al incluir la correlación dinámica, ésta estabiliza más el par electrónico $f-f$ que el par $f-d$ dando lugar a una contribución positiva en la energía de transición. En cuanto a las frecuencias de vibración totalmente

Estados	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
$2S + 1 = 4: {}^4\Gamma_{u,g}$			
Configuración $5f^3$			
1-3 ${}^4A_{1u}$, 1-2 ${}^4A_{2u}$,	2.684 ± 0.003	312 ± 1	0 - 18428
1-3 4E_u ,			
1-3 ${}^4T_{1u}$, 1-5 ${}^4T_{2u}$			
Configuración $5f^26d(t_{2g})^1$			
1-2 ${}^4A_{1g}$, 1-4 ${}^4A_{2g}$,	2.664 ± 0.003	316 ± 4	17242 - 35446
1-6 4E_g ,			
1-8 ${}^4T_{1g}$, 1-7 ${}^4T_{2g}$			
Configuración $5f^26d(e_g)^1$			
3 ${}^4A_{1g}$, 5 ${}^4A_{2g}$,	2.726 ± 0.003	305 ± 4	44738 - 51221
7-8 4E_g ,			
9-13 ${}^4T_{1g}$, 8-12 ${}^4T_{2g}$			
Configuración $5f^27s^1$			
6 ${}^4A_{2g}$,	2.700 ± 0.005	283 ± 3	55394 - 69842
9 4E_g ,			
15,18 ${}^4T_{1g}$			
$2S + 1 = 2: {}^2\Gamma_{u,g}$			
Configuración $5f^3$			
1-4 ${}^2A_{1u}$, 1-4 ${}^2A_{2u}$,	2.679 ± 0.004	311 ± 2	6124 - 41256
1-10 2E_u ,			
1-14 ${}^2T_{1u}$, 1-14 ${}^2T_{2u}$			
Configuración $5f^26d(t_{2g})^1$			
1-5 ${}^2A_{1g}$, 1-5 ${}^2A_{2g}$,	2.662 ± 0.003	315 ± 2	18013 - 33654
1-8 2E_g ,			
1-13 ${}^2T_{1g}$, 1-13 ${}^2T_{2g}$			

Tabla 7.6: Constantes espectrocópicas de $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} . Se muestran las distancias de equilibrio y frecuencias vibracionales medias, y los rangos de energía de las configuraciones. Cálculos MS-CASPT2.

simétricas se observa, a nivel MS-CASPT2, que aumentan muy ligeramente con la excitación $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$, unos $4 cm^{-1}$, disminuyen alrededor de $7 cm^{-1}$ en la excitación $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ y por último, sufren una disminución apreciable ($29 cm^{-1}$) con la excitación $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$. También podemos observar que el conjunto de estados correspondiente a la configuración $5f^3$ se extiende hasta valores de energías alrededor de los $40000 cm^{-1}$ mientras que los estados de la configuración $5f^26d(t_{2g})^1$ comienzan alrededor de los $17000 cm^{-1}$. Este solapamiento pone de manifiesto la dificultad que presenta el uranio en el estudio espectroscópico de las transiciones $5f \rightarrow 5f$ y $5f \rightarrow 6d$, y va a ser responsable de la ausencia de luminiscencia $5f^26d^1 \rightarrow 5f^3$.

7.4.1. Estructura electrónica de la configuración $5f^3$

Para estudiar el espectro $f - f$ hacemos cálculos espín-órbita *spin-free-state-shifted* con el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP.

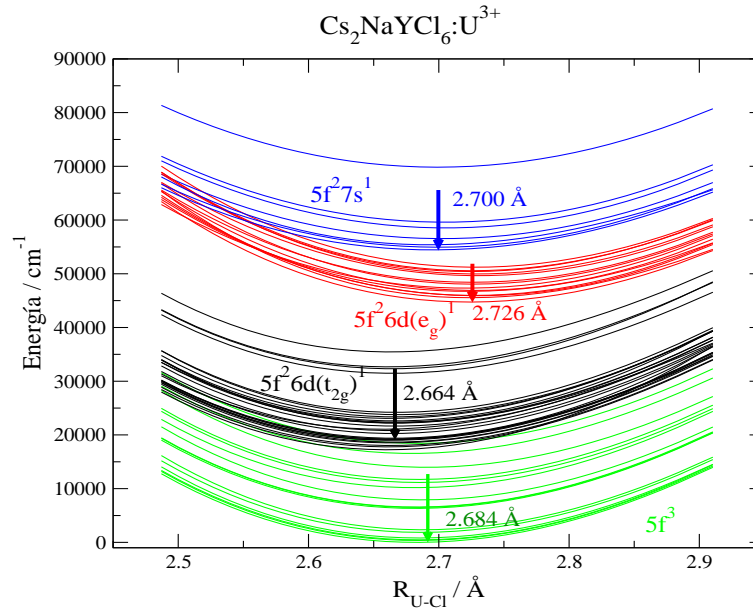


Figura 7.2: Superficie de energía potencial del sistema $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$. Cálculo MS-CASPT2

En la tabla (7.7) podemos ver las constantes espectroscópicas de estos niveles $5f^3$ y el valor de las transiciones comparadas con los datos experimentales disponibles.¹¹³ En la tabla sólo se muestran aquellos niveles en el rango de energía de los valores experimentales; el resto están en el material suplementario, en la tabla (A.2). Los niveles marcados con un asterisco corresponden a aquellos cuya asignación a un valor de J concreto es difícil, por ello su comparación con los valores calculados no es sencilla.

Tabla 7.7: Espectro $f - f$ resultante de los cálculos espín-órbita con el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP en $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} . ^aValores experimentales (Karbowski *et al.* J. Chem. Phys, **108**, 10181 (1998) y comunicación privada).

J ión libre	Estado	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e calculada	T_e experimental ^a
$J = 9/2$	1 Γ_{8u}	2.686	311	0	0
	1 Γ_{6u}	2.685	311	85	117
	2 Γ_{8u}	2.686	311	399	626
$J = 11/2$	1 Γ_{7u}	2.684	311	4133	4341
	3 Γ_{8u}	2.685	311	4344	4257
	2 Γ_{6u}	2.685	311	4619	4877
	4 Γ_{8u}	2.685	311	4816	4687
$J = 3/2$	5 Γ_{8u}	2.684	311	7700	7004

Tabla 7.7: continuación

J ión libre	Estado	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e calculada	T_e experimental ^a
$J = 13/2$	2 Γ_{7u}	2.683	310	7746	7876
	6 Γ_{8u}	2.684	311	8316	-
	3 Γ_{6u}	2.684	310	8321	8520
	3 Γ_{7u}	2.684	311	8364	8331
	7 Γ_{8u}	2.685	311	8687	8392
$J = 9/2$	4 Γ_{6u}	2.682	311	9154	9115
	8 Γ_{8u}	2.682	311	9326	9190
	9 Γ_{8u}	2.683	311	9555	9330
$J = 5/2$	4 Γ_{7u}	2.683	311	10544	9991
	10 Γ_{8u}	2.684	311	10558	9943
$J = 15/2$	5 Γ_{7u}	2.679	312	11151	10266*
	5 Γ_{6u}	2.682	311	11326	10966*
	11 Γ_{8u}	2.683	311	11340	10927*
	12 Γ_{8u}	2.683	311	11648	11201*
	13 Γ_{8u}	2.684	312	11781	11453*
$J = 3/2$	14 Γ_{8u}	2.684	311	12087	11800*
$J = 7/2$	6 Γ_{6u}	2.684	312	12098	11700*
	15 Γ_{8u}	2.685	312	12326	11810*
	6 Γ_{7u}	2.683	311	12390	11512*
$J = 5/2$	7 Γ_{7u}	2.684	311	12668	11840*
	16 Γ_{8u}	2.683	311	13344	12014*
$J = 7/2+$	7 Γ_{6u}	2.682	311	13944	12956
$J = 9/2$	17 Γ_{8u}	2.682	312	14277	13318
	8 Γ_{6u}	2.681	311	14543	-
	18 Γ_{8u}	2.681	311	14659	-
	8 Γ_{7u}	2.683	306	15195	13690
	19 Γ_{8u}	2.680	310	15233	-

En la tabla (7.7) podemos ver que los grupos de niveles asociados a los distintos valores de J del ión libre experimentales y los calculados comparan bastante bien, excepto algunos niveles en la zona de mayor energía, estando la mayor discrepancia en el nivel 8 Γ_{7u} , que el cálculo lo sitúa 1500 cm^{-1} por encima, y en el nivel 16 Γ_{8u} , que está 1330 cm^{-1} , también por encima. La mayoría del resto de niveles presentan diferencias menores de 500 cm^{-1} . Las desviaciones positivas sistemáticas del orden de 1000 cm^{-1} , son del tipo de las encontradas en los niveles $5f^2$ en U^{4+} como ión libre y en estado sólido.¹⁵⁶ Hay que destacar que la determinación experimental de niveles en el rango de 7000 a 12000

cm^{-1} presenta ciertas dudas, ya que muchas líneas asociadas a transiciones de dipolo eléctrico pueden ser identificadas a partir del análisis de la estructura vibracional, pero en el mencionado rango de energías, no es posible distinguir muchas de estas estructuras vibracionales.¹¹³

Por otro lado, la asignación experimental de los distintos niveles Γ_i asociados a cada valor de J , no es exactamente igual a la obtenida en el cálculo teórico. Desde el punto de vista experimental, se asegura la asignación de los niveles Γ_{8u} mediante el siguiente razonamiento: es posible encontrar estos niveles al comparar el espectro de la elpasolita con el obtenido en los cristales $CsCdBr_3$ y $Cs_3Lu_2Cl_9$, donde la disposición de los ligandos en torno a la impureza es muy similar pero existe una pequeña distorsión trigonal que produce un desdoblamiento de los niveles Γ_8 , con degeneración cuádruple en simetría octaédrica, en niveles Γ_4 y $\Gamma_{5,6}$ en simetría C_{3v} . Esta comparación se puede hacer porque es posible describir un campo cristalino C_{3v} como una superposición de un campo dominante O_h con una pequeña distorsión trigonal.¹⁵⁷

De este modo, experimentalmente se observa una gran similitud entre la estructura de niveles del sistema $CsCdBr_3:U^{3+}$ y del sistema $Cs_2NaYBr_6:U^{3+}$ (cristal similar a la elpasolita estudiada en este apartado), así como la presencia de los niveles Γ_4 y $\Gamma_{5,6}$ originados por el nivel $\Gamma_8(O_h)$ como dobletes muy cercanos.¹⁵⁸ Este razonamiento solo será útil cuando la separación entre niveles en simetría octaédrica sea mayor que el desdoblamiento sufrido por los Γ_8 resultante de la distorsión trigonal.¹⁵⁹ Pero es posible que este desdoblamiento no sea tan pequeño, ya que para el caso del nivel originado por el término atómico $^4F_{3/2}$ en el cristal de $Cs_3Lu_2Cl_9$, se produce un desdoblamiento de unos 250 cm^{-1} . Este término da lugar a un único nivel Γ_8 y se encuentra bien separado en energía de otros términos (está situado unos 2400 cm^{-1} por encima del término $^4I_{11/2}$ y unos 1000 cm^{-1} por debajo del término $^4I_{13/2}$ ¹⁵⁹), por tanto, podemos asumir que ésta es la separación producida por la distorsión trigonal. Pero en otros niveles atómicos se asumen desdoblamientos tan pequeños como 40 cm^{-1} sin ningún tipo de justificación, lo que sugiere que la asignación de cada par Γ_4 - $\Gamma_{5,6}$ a un nivel Γ_8 está lejos de ser inequívoca. Mediante los cálculos realizados en este apartado, no podemos alcanzar precisiones del orden de 100 cm^{-1} en el valor absoluto de las transiciones, pero sí podemos esperar que el desdoblamiento de los niveles esté razonablemente bien representado, debido a que depende del campo efectivo, el cual se tiene en cuenta en el cálculo de manera bastante precisa.

En conclusión, la asignación de los niveles del espectro $5f - 5f$ del U^{3+} que ha sido realizada por Karbowskiak *et al.*¹¹³ es razonable, pero no cierra las puertas a otras posibles interpretaciones, de modo que las discrepancias aparecidas en el cálculo teórico deben ser tomadas en consideración y, en particular, se sugiere un cambio de las asignaciones de los niveles asociados al valor de $J = 11/2$, que provienen fundamentalmente del término atómico 4I , ya que éstos se encuentran bien separados del resto de niveles y es más clara su asignación.

En la tabla (7.8) mostramos el análisis de las funciones de onda espín-órbita en términos de las funciones de onda independientes del espín. En ella, como en la tabla (7.7), sólo se incluyen aquellos niveles en el rango de energías de los datos experimentales, el resto está en el material suplementario, en la tabla (A.3).

Tabla 7.8: Análisis de las funciones de onda espín-órbita en términos de las funciones independientes del espín correspondientes a los estados de la configuración $5f^3$ en el sistema $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$. Sólo se muestran las contribuciones mayores de 1 %. Energías en cm^{-1} .

Estado	Energía	Porcentaje					
$1 \Gamma_{8u}$	0	29.73	$01 \ ^4T_{2u}$	22.06	$01 \ ^4T_{1u}$	11.54	$01 \ ^4E_u$
		9.90	$01 \ ^4A_{1u}$	8.15	$01 \ ^4A_{2u}$	8.04	$01 \ ^2T_{2u}$
		4.28	$02 \ ^2T_{1u}$	2.66	$01 \ ^2T_{1u}$	1.44	$02 \ ^4T_{2u}$
$1 \Gamma_{6u}$	85	34.88	$01 \ ^4E_u$	30.49	$01 \ ^4T_{2u}$	17.29	$01 \ ^2T_{1u}$
		15.25	$02 \ ^4T_{2u}$				
$2 \Gamma_{8u}$	399	30.42	$01 \ ^4T_{1u}$	26.03	$02 \ ^4T_{2u}$	10.45	$01 \ ^4T_{2u}$
		8.58	$01 \ ^4A_{1u}$	6.03	$01 \ ^2E_u$	5.61	$02 \ ^2T_{1u}$
		3.72	$01 \ ^4E_u$	3.63	$01 \ ^4A_{2u}$	3.04	$01 \ ^2T_{2u}$
$1 \Gamma_{7u}$	4133	44.98	$01 \ ^4T_{2u}$	26.26	$01 \ ^4E_u$	21.94	$01 \ ^4T_{1u}$
		5.04	$01 \ ^2T_{2u}$	1.47	$02 \ ^4T_{2u}$		
$3 \Gamma_{8u}$	4344	28.78	$01 \ ^4T_{2u}$	26.36	$01 \ ^4T_{1u}$	17.82	$01 \ ^4E_u$
		12.80	$02 \ ^4T_{2u}$	8.67	$01 \ ^4A_{1u}$	2.42	$01 \ ^2T_{1u}$
		1.40	$01 \ ^2E_u$				
$2 \Gamma_{6u}$	4619	51.89	$01 \ ^4T_{1u}$	32.87	$02 \ ^4T_{2u}$	8.83	$01 \ ^4T_{2u}$
		4.84	$02 \ ^2T_{1u}$				
$4 \Gamma_{8u}$	4816	27.47	$02 \ ^4T_{2u}$	25.08	$01 \ ^4T_{2u}$	14.74	$01 \ ^4A_{2u}$
		12.56	$01 \ ^4A_{1u}$	9.86	$01 \ ^4T_{1u}$	3.60	$01 \ ^4E_u$
		2.05	$01 \ ^2T_{2u}$	2.04	$01 \ ^2E_u$	1.80	$01 \ ^2T_{1u}$
$5 \Gamma_{8u}$	7700	32.29	$02 \ ^4T_{1u}$	27.56	$03 \ ^4T_{2u}$	8.51	$05 \ ^2T_{2u}$
		6.09	$04 \ ^2E_u$	5.97	$02 \ ^4A_{2u}$	4.48	$06 \ ^2T_{1u}$
		2.96	$04 \ ^2T_{2u}$	2.74	$02 \ ^4A_{1u}$	1.82	$03 \ ^2E_u$
		1.38	$05 \ ^2T_{1u}$				
$2 \Gamma_{7u}$	7746	44.80	$01 \ ^4T_{1u}$	43.16	$01 \ ^4T_{2u}$	5.75	$01 \ ^4E_u$
		2.30	$02 \ ^2T_{2u}$	1.73	$04 \ ^2T_{2u}$		
$6 \Gamma_{8u}$	8316	36.77	$01 \ ^4T_{2u}$	28.41	$02 \ ^4T_{2u}$	12.37	$01 \ ^4A_{1u}$
		10.63	$01 \ ^4E_u$	2.52	$01 \ ^4T_{1u}$	2.48	$04 \ ^2T_{1u}$
		2.34	$01 \ ^4A_{2u}$				
$3 \Gamma_{6u}$	8321	41.63	$01 \ ^4T_{1u}$	29.29	$02 \ ^4T_{2u}$	16.91	$01 \ ^4T_{2u}$
		3.28	$05 \ ^2T_{1u}$	2.67	$01 \ ^2T_{1u}$	2.35	$01 \ ^4E_u$
		1.08	$01 \ ^2A_{1u}$				

Tabla 7.8: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
3 Γ_{7u}	8364	56.56	01 4E_u	21.19	01 $^4T_{1u}$	12.03	02 $^4T_{2u}$
		3.93	01 $^4T_{2u}$	3.47	03 $^2T_{2u}$	1.29	01 $^2A_{2u}$
7 Γ_{8u}	8687	20.87	01 $^4T_{1u}$	19.81	01 4E_u	17.41	01 $^4A_{2u}$
		16.33	02 $^4T_{2u}$	14.33	01 $^4A_{1u}$	1.96	02 2E_u
		1.79	04 $^2T_{1u}$	1.50	01 $^2T_{2u}$	1.06	01 $^4T_{2u}$
		1.00	03 2E_u				
4 Γ_{6u}	9154	40.39	01 $^2T_{1u}$	16.29	01 $^2A_{1u}$	11.74	03 $^2T_{1u}$
		10.95	02 $^4T_{2u}$	6.33	02 $^4T_{1u}$	5.85	01 4E_u
		2.73	03 $^4T_{1u}$	1.51	01 $^4T_{1u}$	1.40	01 $^4T_{2u}$
		1.26	02 4E_u				
8 Γ_{8u}	9326	22.27	01 $^2T_{2u}$	14.64	03 $^2T_{1u}$	13.08	02 2E_u
		9.80	02 $^4T_{1u}$	8.29	01 $^4T_{2u}$	6.83	01 $^2T_{1u}$
		4.87	03 $^4T_{2u}$	4.09	01 $^4A_{2u}$	3.48	01 $^4A_{1u}$
		2.93	02 $^2T_{1u}$	2.59	04 $^4T_{2u}$	1.66	02 $^2T_{2u}$
		1.32	03 $^4T_{1u}$	1.03	02 4E_u		
9 Γ_{8u}	9555	19.37	02 $^2T_{2u}$	18.59	02 $^2T_{1u}$	13.24	01 2E_u
		12.02	03 $^4T_{2u}$	7.04	01 $^4T_{1u}$	5.50	03 $^2T_{1u}$
		5.32	02 $^4T_{2u}$	4.86	02 $^4T_{1u}$	3.63	01 $^4T_{2u}$
		2.74	01 $^2T_{2u}$	2.44	04 $^4T_{2u}$		
4 Γ_{7u}	10544	61.86	02 $^4T_{1u}$	27.10	03 $^4T_{2u}$	7.31	05 $^2T_{2u}$
		1.90	04 $^2T_{2u}$				
10 Γ_{8u}	10558	35.11	03 $^4T_{2u}$	23.19	02 $^4T_{1u}$	7.28	02 $^4A_{2u}$
		4.05	04 2E_u	3.90	02 2E_u	3.01	03 $^4T_{1u}$
		2.87	02 $^2T_{1u}$	2.36	01 2E_u	2.32	11 $^2T_{1u}$
		2.25	05 $^2T_{2u}$	1.90	02 4E_u	1.84	01 $^2T_{2u}$
		1.75	02 $^4T_{2u}$	1.10	04 $^4T_{2u}$		
5 Γ_{7u}	11151	38.15	03 $^4T_{2u}$	25.57	04 $^4T_{2u}$	17.00	02 $^2T_{2u}$
		10.75	02 $^4T_{1u}$	1.42	04 $^2T_{2u}$		
5 Γ_{6u}	11326	40.72	01 4E_u	28.70	01 $^4T_{2u}$	9.35	04 $^2T_{1u}$
		5.41	03 $^4T_{2u}$	5.01	02 $^4T_{2u}$	4.09	03 $^2T_{1u}$
		2.67	01 $^2A_{1u}$	1.24	02 $^4T_{1u}$		
11 Γ_{8u}	11340	53.70	02 $^4A_{1u}$	13.00	02 $^4T_{1u}$	10.80	06 $^2T_{1u}$
		6.37	05 $^2T_{1u}$	2.89	03 $^2T_{1u}$	2.84	03 $^4T_{2u}$

Tabla 7.8: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		1.42	02 2E_u	1.29	01 ${}^4T_{1u}$		
12 Γ_{8u}	11648	39.35	01 ${}^4T_{1u}$	18.52	01 ${}^4A_{1u}$	15.91	02 ${}^4T_{2u}$
		7.43	01 ${}^4T_{2u}$	3.83	05 ${}^2T_{1u}$	3.02	03 2E_u
		2.96	06 ${}^2T_{1u}$	1.69	01 ${}^2T_{2u}$	1.69	01 4E_u
		1.11	02 ${}^4A_{1u}$				
13 Γ_{8u}	11781	17.69	01 ${}^4T_{2u}$	16.19	01 ${}^4A_{2u}$	14.80	01 4E_u
		7.81	02 ${}^4A_{1u}$	7.42	02 ${}^4A_{2u}$	5.80	02 ${}^4T_{2u}$
		4.32	03 ${}^2T_{2u}$	3.90	03 ${}^2T_{1u}$	3.40	03 ${}^4T_{2u}$
		3.12	02 ${}^4T_{1u}$	2.81	06 ${}^2T_{1u}$	2.70	02 ${}^2T_{2u}$
		2.07	04 ${}^2T_{1u}$	1.60	02 2E_u	1.30	01 ${}^4T_{1u}$
14 Γ_{8u}	12087	34.21	02 ${}^4T_{2u}$	19.10	01 ${}^4T_{1u}$	6.03	01 4E_u
		4.68	02 ${}^4T_{1u}$	4.11	02 ${}^4A_{2u}$	3.98	04 ${}^2T_{2u}$
		2.98	03 ${}^2T_{2u}$	2.68	03 ${}^2T_{1u}$	2.45	01 ${}^4T_{2u}$
		2.42	02 2E_u	2.35	02 ${}^2T_{2u}$	1.89	03 2E_u
		1.86	01 ${}^4A_{1u}$	1.80	01 ${}^4A_{2u}$	1.74	02 ${}^4A_{1u}$
		1.17	04 ${}^4T_{2u}$	1.13	04 ${}^2T_{1u}$	1.00	03 ${}^4T_{2u}$
6 Γ_{6u}	12098	33.71	03 ${}^4T_{2u}$	17.02	01 ${}^2A_{1u}$	15.68	03 ${}^2T_{1u}$
		9.34	02 ${}^4T_{1u}$	5.77	01 ${}^4T_{2u}$	5.23	01 4E_u
		4.12	04 ${}^2T_{1u}$	2.45	04 ${}^4T_{2u}$	1.26	02 ${}^2T_{1u}$
		1.15	02 4E_u	1.13	11 ${}^2T_{1u}$	1.03	01 ${}^2T_{1u}$
15 Γ_{8u}	12326	18.11	01 ${}^4A_{2u}$	15.12	02 ${}^4A_{2u}$	11.45	01 ${}^4T_{2u}$
		8.91	02 2E_u	7.24	02 ${}^4T_{1u}$	6.30	04 ${}^4T_{2u}$
		5.20	02 ${}^4T_{2u}$	5.16	03 ${}^2T_{1u}$	3.90	04 ${}^2T_{2u}$
		3.60	05 ${}^2T_{2u}$	3.29	01 ${}^4T_{1u}$	2.42	03 ${}^2T_{2u}$
		1.52	02 ${}^4A_{1u}$	1.32	02 ${}^2T_{1u}$	1.25	02 ${}^2T_{2u}$
6 Γ_{7u}	12390	70.11	02 ${}^4T_{2u}$	10.47	01 ${}^2A_{2u}$	6.65	01 ${}^4T_{1u}$
		3.68	03 ${}^2T_{2u}$	3.59	01 4E_u	1.47	01 ${}^4T_{2u}$
		1.00	04 ${}^2T_{2u}$				
7 Γ_{7u}	12668	41.52	04 ${}^4T_{2u}$	12.62	02 ${}^2T_{2u}$	11.68	02 4E_u
		10.43	03 ${}^4T_{1u}$	7.40	03 ${}^4T_{2u}$	6.98	02 ${}^4T_{1u}$
		4.46	03 ${}^2A_{2u}$				
16 Γ_{8u}	13344	32.84	03 ${}^4T_{1u}$	21.12	04 ${}^4T_{2u}$	17.77	02 4E_u
		8.98	02 ${}^4T_{1u}$	4.79	03 ${}^4A_{1u}$	2.84	03 ${}^4T_{2u}$
		2.13	11 ${}^2T_{1u}$	2.00	13 ${}^2T_{2u}$	1.01	03 ${}^2T_{1u}$
		1.00	02 ${}^2T_{1u}$				

Tabla 7.8: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
7 Γ_{6u}	13944	25.24	03 $^4T_{2u}$	16.75	03 $^4T_{1u}$	15.56	02 4E_u
		13.02	03 $^2T_{1u}$	10.24	04 $^4T_{2u}$	8.62	01 $^2A_{1u}$
		7.10	02 $^4T_{1u}$	1.19	11 $^2T_{1u}$		
17 Γ_{8u}	14277	22.71	03 $^4T_{1u}$	20.10	02 $^4T_{1u}$	11.97	04 $^4T_{2u}$
		10.81	03 $^4T_{2u}$	6.00	03 $^4A_{1u}$	4.69	02 $^2T_{1u}$
		3.89	01 $^2T_{2u}$	3.24	02 2E_u	3.24	01 $^2T_{1u}$
		2.96	03 $^2T_{1u}$	2.74	01 2E_u	2.59	02 $^2T_{2u}$
		1.43	11 $^2T_{1u}$				
8 Γ_{6u}	14543	50.27	02 $^4T_{1u}$	17.13	01 $^2T_{1u}$	16.39	03 $^4T_{2u}$
		4.26	01 $^2A_{1u}$	3.43	03 $^2T_{1u}$	3.07	02 $^2T_{1u}$
		1.27	02 $^4T_{2u}$	1.26	01 4E_u		
18 Γ_{8u}	14659	35.48	03 $^4T_{2u}$	28.82	02 $^4T_{1u}$	10.24	01 $^2T_{2u}$
		7.11	01 2E_u	4.16	02 $^2T_{1u}$	3.83	01 $^2T_{1u}$
		2.13	03 $^2T_{1u}$	1.29	02 2E_u		
8 Γ_{7u}	15195	28.72	02 4E_u	20.33	04 $^4T_{2u}$	19.84	03 $^4T_{1u}$
		9.98	02 $^2T_{2u}$	8.26	03 $^4T_{2u}$	5.54	02 $^4T_{1u}$
		4.04	01 $^2T_{2u}$				
19 Γ_{8u}	15233	63.15	01 $^2T_{1u}$	8.78	01 $^2T_{2u}$	4.29	03 $^4A_{1u}$
		3.88	02 4E_u	2.67	04 $^4T_{2u}$	2.36	02 $^2T_{1u}$
		1.54	03 $^4T_{1u}$	1.52	02 $^4T_{2u}$	1.44	01 $^4T_{2u}$
		1.39	02 2E_u	1.25	01 4E_u	1.24	02 $^4T_{1u}$

7.4.2. Estructura electrónica de las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$

En esta sección mostramos los resultados correspondientes a cálculos espín-órbita en los estados de las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$, utilizando de nuevo el hamiltoniano *spin-free-state-shifted* Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP.

En la tabla (7.9) se incluyen las constantes espectroscópicas calculadas (distancias de equilibrio, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo), junto con los valores de transiciones experimentales disponibles.¹¹³ Además, hemos incluido los valores calculados de fuerza de oscilador asociados a cada transición desde el nivel fundamental $1\Gamma_{8u}$, y que serán utilizados para la simulación de la banda de absorción. De nuevo, en esta tabla sólo se muestra una parte de la gran cantidad de niveles

que constituyen estas configuraciones. Hemos incluido hasta unos 24000 cm^{-1} , que es el rango de energías donde se ha registrado el espectro de absorción. El conjunto de estados completo se extiende hasta unos 70000 cm^{-1} y se muestra en la tabla (A.4), situada en el apéndice debido a su extensión.

El cálculo de los estados correspondientes a la configuración $5f^26d(t_{2g})^1$ ha sido realizado previamente,¹⁵¹ pero estos estados han sido recalculados, junto con la fuerza del oscilador, para hacer un análisis detallado del espectro de absorción. Además, también se han calculado los estados de las configuraciones $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$, que no habían sido obtenidos anteriormente, y de los que se ha seleccionado un grupo de estados representativos, que se encuentran en la tabla (7.10).

Tabla 7.9: Espectro $f - d$ resultante de los cálculos espín-órbita con el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP en $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\omega_{a_{1g}}$), transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} desde el estado fundamental $5f^3 - 1\Gamma_{8u}$ y fuerza del oscilador (f). ^a Valores experimentales tomados de Karbowskiak *et al*, J. Chem. Phys. **108**, 10181 (1998). *Pertenece a $5f^2$ (distinto de 3H_4) $6d(t_{2g})^1$.

Estado	Origen electrónico	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e calculada	$f \times 10^3$	T_e exp. ^a
Carácter principal $5f^2(^3H_4) \times 6d(t_{2g})^1$ (Γ_{8g})						
1 Γ_{8g}	1	2.666	314	16905	3.73	14157
1 Γ_{7g}	2	2.666	317	17090	0.82	
2 Γ_{8g}	3	2.666	315	17241	1.80	
1 Γ_{6g}	4	2.667	317	17299	0.22	
2 Γ_{6g}	5	2.667	315	18195	4.19	15682
3 Γ_{8g}	6	2.666	314	18284	12.56	
4 Γ_{8g}	7	2.666	315	18714	15.58	
2 Γ_{7g}	8	2.663	317	19072	0.40	16528
5 Γ_{8g}	9	2.667	316	19175	1.01	
6 Γ_{8g}	10	2.665	316	19928	5.47	17600
3 Γ_{7g}	11	2.668	316	19965	1.65	
3 Γ_{6g}	12	2.665	316	20356	1.63	
Carácter principal $5f^2(^3H_4) \times 6d(t_{2g})^1$ (Γ_{7g})						
4 Γ_{7g}	13	2.664	318	21450	0.01	19200
7 Γ_{8g}	14	2.665	314	21732	1.44	
4 Γ_{6g}	15	2.664	319	21859	0.01	
5 Γ_{7g}	16	2.664	316	22116	1.70	
8 Γ_{8g}	17	2.665	316	22297	16.12	
5 Γ_{6g}^*	18	2.665	315	22302	3.62	
9 Γ_{8g}	19	2.665	316	22401	8.37	

Tabla 7.9: continuación

Estado	Origen electrónico	R_e	ω_{a1g}	T_e calculada	$f \times 10^3$	T_e exp. ^a
Carácter principal $5f^2$ (distinto de 3H_4) $6d(t_{2g})^1$						
10 Γ_{8g}	20	2.665	316	22732	4.62	
6 Γ_{7g}	21	2.667	316	22940	7.17	
6 Γ_{6g}	22	2.666	316	22981	0.25	
11 Γ_{8g}	23	2.665	315	23309	7.23	
12 Γ_{8g}	24	2.665	316	23337	1.39	
7 Γ_{7g}	25	2.665	314	23425	0.48	
13 Γ_{8g}	26	2.667	315	23796	0.74	
7 Γ_{6g}	27	2.668	315	23917	0.30	

En la tabla (7.10) se muestra un conjunto representativo de transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ y $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$. Estos estados aparecen a energías altas y su análisis en términos de niveles independientes del espín muestra que presentan una elevada mezcla configuracional, de forma que es difícil encontrar niveles con carácter $5f^26d(e_g)^1$ o $5f^27s^1$ muy puro. Esto hace que se observen ciertas irregularidades en sus constantes espectroscópicas.

Tabla 7.10: Constantes espectroscópicas de estados seleccionados correspondientes a las configuraciones $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas (ω_{a1g}), y transiciones mínimo a mínimo (T_e) en cm^{-1} desde el estado fundamental $5f^3 - 1\Gamma_{8u}$.

Estado	R_e	ω_{a1g}	T_e calculada
122 Γ_{8g}	2.722	309	59243
61 Γ_{7g}	2.723	331	59271
62 Γ_{6g}	2.719	290	59303
123 Γ_{8g}	2.720	297	59540
62 Γ_{7g}	2.727	334	59680
63 Γ_{6g}	2.709	292	59748
124 Γ_{8g}	2.718	303	59851
125 Γ_{8g}	2.712	294	60089
126 Γ_{8g}	2.700	325	60367
63 Γ_{7g}	2.714	327	60856
127 Γ_{8g}	2.704	296	61024
64 Γ_{6g}	2.702	283	61086
128 Γ_{8g}	2.699	300	61207

Tabla 7.10: continuación

Estado	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e calculada
129 Γ_{8g}	2.712	304	61554
65 Γ_{6g}	2.706	300	61656
130 Γ_{8g}	2.711	299	61804
64 Γ_{7g}	2.714	288	61860
131 Γ_{8g}	2.709	294	62065
132 Γ_{8g}	2.710	301	62220
65 Γ_{7g}	2.720	298	62248

Podemos ver en la tabla (7.9) que sólomente se han incluido cinco valores experimentales, que son los correspondientes a los únicos orígenes electrónicos que se han podido detectar con claridad a partir del análisis de las estructuras vibracionales. Los autores clasifican las bandas experimentales como muy complejas, debido a que están formadas por una superposición de estados vibracionales de muchos orígenes electrónicos. Los valores calculados de las transiciones mínimo a mínimo presentan una discrepancia de unos 2500 cm^{-1} por encima de los valores experimentales. La mayor diferencia la encontramos en la transición $1\Gamma_{8u} \rightarrow 1\Gamma_{8g}$, la primera, con 2748 cm^{-1} , y la menor corresponde a la transición $1\Gamma_{8u} \rightarrow 4\Gamma_{7g}$, con 2250 cm^{-1} . El error encontrado en este cálculo es del orden del encontrado en cálculos de U^{4+} en Cs_2GeF_6 .¹⁶⁰ Los datos correspondientes a las transiciones $1\Gamma_{8u} \rightarrow 6\Gamma_{8g}$ y $1\Gamma_{8u} \rightarrow 4\Gamma_{7g}$, a 17600 y 19200 cm^{-1} respectivamente, son valores aproximados extraídos de Karbowski *et al.*, J. Chem. Phys. **108**, 10181 (1998). Además de las constantes espectroscópicas, mostramos en esta tabla (7.9), las fuerzas de oscilador calculadas, que nos servirán para poder hacer una simulación de la banda de absorción experimental y que detallaremos más adelante.

Por último, hemos incluido en la tabla (7.11) el análisis de las funciones de onda espín-órbita en términos de porcentajes de las funciones independientes del espín. En esta tabla sólo se incluye el análisis de los estados mostrados en la tablas (7.9) y (7.10), el resto se encuentra en el material suplementario, en la tabla (A.5).

Tabla 7.11: Análisis de las funciones de onda espín-órbita en términos de las funciones independientes del espín correspondientes a los estados de las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$, en el sistema $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$. Sólo se muestran las contribuciones mayores de 5 %. Energías en cm^{-1} con respecto al estado fundamental $5f^3 - 1\Gamma_{8u}$.

Estado	Energía			Porcentaje				
Carácter principal $5f^26d(t_{2g})^1$								
1 Γ_{8g}	16905	29.30	01 $^4T_{2g}$	16.66	01 $^4A_{2g}$	15.16	01 4E_g	

Tabla 7.11: continúa

Estado	Energía	Porcentaje					
		7.60	01 $^2T_{2g}$	6.51	02 $^4T_{1g}$		
1 Γ_{7g}	17090	43.37	02 $^4T_{2g}$	16.28	01 4E_g	9.77	02 $^2T_{2g}$
		9.04	01 $^2A_{2g}$	7.43	01 $^4T_{1g}$		
2 Γ_{8g}	17241	15.03	01 $^4T_{1g}$	12.72	02 $^4T_{2g}$	10.65	02 $^4T_{1g}$
		8.26	02 $^2T_{2g}$	8.10	01 4E_g	6.94	02 2E_g
		6.75	01 $^4T_{2g}$	6.52	03 $^4T_{1g}$		
1 Γ_{6g}	17299	21.61	01 $^4T_{1g}$	18.71	02 $^4T_{1g}$	17.35	01 $^4T_{2g}$
		15.98	01 4E_g	5.56	02 4E_g		
2 Γ_{6g}	18195	27.62	02 4E_g	22.37	03 $^4T_{2g}$	13.92	01 $^4T_{2g}$
		7.88	01 $^4T_{1g}$	6.62	02 $^4T_{1g}$	5.89	03 $^2T_{1g}$
		5.07	05 $^2T_{1g}$				
3 Γ_{8g}	18284	17.11	02 4E_g	11.83	01 $^4T_{2g}$	7.48	01 2E_g
		6.85	03 $^4T_{2g}$	6.39	03 $^2T_{1g}$	5.74	01 $^2T_{2g}$
		5.33	01 $^4A_{2g}$	5.08	01 $^4T_{1g}$		
4 Γ_{8g}	18714	18.00	01 $^2T_{1g}$	12.18	03 $^4T_{2g}$	11.03	01 2E_g
		10.67	02 $^4T_{1g}$	7.47	04 $^2T_{1g}$	5.80	04 $^4T_{2g}$
2 Γ_{7g}	19072	16.12	03 $^4T_{1g}$	15.97	03 4E_g	13.70	01 $^4T_{1g}$
		10.81	04 $^4T_{1g}$	10.69	01 4E_g	8.77	02 $^4T_{2g}$
5 Γ_{8g}	19173	20.14	01 $^2T_{1g}$	8.28	01 $^2T_{2g}$	7.19	01 $^4A_{1g}$
		7.19	03 $^4T_{1g}$	6.93	01 $^4T_{1g}$	6.32	04 $^2T_{1g}$
		6.26	02 $^4T_{1g}$	5.13	03 4E_g		
6 Γ_{8g}	19928	14.43	04 $^4T_{1g}$	13.86	03 $^4T_{2g}$	9.28	03 4E_g
		7.13	03 $^4T_{1g}$	5.22	02 $^4T_{2g}$		
3 Γ_{7g}	19965	23.97	03 $^2T_{2g}$	17.95	03 $^4T_{1g}$	7.64	02 4E_g
		7.04	04 $^4T_{2g}$	6.75	01 $^4T_{1g}$	5.81	02 $^2A_{2g}$
3 Γ_{6g}	20356	17.76	03 4E_g	15.88	02 $^4T_{1g}$	10.53	03 $^4T_{1g}$
		8.85	02 $^2T_{1g}$	8.14	07 $^2T_{1g}$	5.19	02 $^2A_{1g}$
		5.07	03 $^4T_{2g}$				
4 Γ_{7g}	21450	20.41	01 $^4T_{2g}$	19.99	02 $^4T_{2g}$	17.82	01 4E_g
		11.70	02 $^4T_{1g}$	10.03	01 $^2T_{2g}$		

Tabla 7.11: continúa

Estado	Energía	Porcentaje					
7 Γ_{8g}	21732	22.08	01 $^4T_{1g}$	19.95	02 $^4T_{2g}$	9.56	01 $^4T_{2g}$
		8.37	01 $^4A_{2g}$	7.79	02 $^4T_{1g}$	7.27	02 $^2T_{1g}$
		5.82	02 4E_g				
4 Γ_{6g}	21859	35.02	01 4E_g	13.94	03 $^4T_{2g}$	8.59	02 $^4T_{1g}$
		6.75	02 $^4T_{2g}$	6.33	01 $^4T_{1g}$	5.02	01 $^4T_{2g}$
5 Γ_{7g}	22116	26.84	04 $^4T_{1g}$	16.14	03 4E_g	11.06	01 $^4T_{1g}$
		7.34	02 $^4T_{1g}$	6.83	02 $^4T_{2g}$		
8 Γ_{8g}	22297	14.92	04 $^4T_{2g}$	9.82	06 $^4T_{1g}$	8.17	01 $^2T_{2g}$
		6.90	04 $^4T_{1g}$	6.66	03 2E_g	6.10	03 $^4T_{1g}$
		5.58	01 2E_g				
5 Γ_{6g}	22302	38.94	05 $^4T_{1g}$	15.09	01 $^4T_{1g}$	6.97	05 $^4T_{2g}$
		5.98	03 $^2A_{1g}$				
9 Γ_{8g}	22401	15.80	03 $^4T_{1g}$	7.51	04 $^4T_{2g}$	6.42	03 $^4T_{2g}$
		6.16	04 $^4T_{1g}$	5.66	03 4E_g	5.61	01 $^4A_{1g}$
		5.19	02 $^4T_{2g}$	5.15	05 $^4T_{2g}$		
10 Γ_{8g}	22732	16.26	04 $^4T_{2g}$	12.20	04 $^4T_{1g}$	9.93	01 $^4T_{1g}$
		9.23	02 $^4A_{2g}$	8.71	01 $^2T_{2g}$	6.99	03 $^4T_{2g}$
6 Γ_{7g}	22940	20.05	06 $^4T_{1g}$	17.65	04 4E_g	12.74	07 $^4T_{1g}$
		7.10	02 $^2A_{2g}$	6.83	04 $^4T_{1g}$	6.50	08 $^2T_{2g}$
		5.22	05 4E_g				
6 Γ_{6g}	22981	18.19	05 $^4T_{2g}$	12.02	08 $^2T_{1g}$	10.92	03 4E_g
		7.44	02 $^2T_{1g}$	6.78	05 4E_g	5.73	03 $^2T_{1g}$
		5.03	05 $^4T_{1g}$				
11 Γ_{8g}	23309	20.04	01 $^4T_{2g}$	8.56	01 $^2T_{2g}$	7.13	02 $^2T_{1g}$
		6.86	01 4E_g	6.68	01 $^4T_{1g}$	5.52	01 $^4A_{2g}$
		5.28	02 4E_g				
12 Γ_{8g}	23337	13.78	03 4E_g	11.82	04 $^4T_{1g}$	7.17	05 $^4T_{2g}$
		5.87	01 2E_g	5.21	01 $^2T_{1g}$	5.07	02 $^4T_{2g}$
7 Γ_{7g}	23425	22.64	01 $^2T_{2g}$	21.12	01 $^4T_{2g}$	21.02	02 4E_g
		8.88	02 $^2T_{2g}$	7.94	01 $^2A_{2g}$		
13 Γ_{8g}	23796	19.62	03 $^4T_{2g}$	17.67	02 $^4T_{1g}$	9.02	01 2E_g

Tabla 7.11: continúa

Estado	Energía	Porcentaje					
		8.50	01 $^2T_{1g}$	5.10	02 4E_g		
7 Γ_{6g}	23917	21.64	01 $^2T_{1g}$	12.02	01 $^4T_{1g}$	9.74	05 $^4T_{1g}$
		9.06	02 $^2T_{1g}$	7.69	03 $^4T_{2g}$	7.43	02 $^4T_{2g}$
		6.63	05 $^4T_{2g}$				
Carácter principal $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$							
122 Γ_{8g}	59243	12.51	13 $^4T_{2g}$	11.70	23 $^2T_{2g}$	7.91	07 4E_g
		7.61	11 $^4T_{2g}$	6.97	14 $^4T_{1g}$	5.53	11 $^4T_{1g}$
		5.05	24 $^2T_{1g}$				
61 Γ_{7g}	59271	18.35	07 4E_g	12.25	24 $^2T_{2g}$	12.05	11 $^4T_{1g}$
		7.51	25 $^2T_{2g}$	6.22	12 $^4T_{2g}$	5.56	08 4E_g
62 Γ_{6g}	59303	31.30	13 $^4T_{2g}$	27.89	24 $^2T_{1g}$	11.88	14 $^4T_{1g}$
123 Γ_{8g}	59540	17.86	14 $^4T_{1g}$	11.79	13 $^4T_{2g}$	8.22	15 $^4T_{1g}$
		5.83	10 $^4T_{2g}$	5.27	25 $^2T_{1g}$	5.04	22 $^2T_{2g}$
62 Γ_{7g}	59680	18.49	21 $^2T_{2g}$	17.88	19 $^2T_{2g}$	9.99	08 4E_g
		9.43	20 $^2T_{2g}$	6.68	23 $^2T_{2g}$	5.98	09 $^4T_{1g}$
		5.62	08 $^2A_{2g}$	5.53	12 $^4T_{2g}$		
63 Γ_{6g}	59748	16.37	10 $^4T_{2g}$	12.48	07 4E_g	11.35	08 4E_g
		9.73	09 $^4T_{2g}$	9.07	12 $^4T_{2g}$	8.65	21 $^2T_{1g}$
		7.56	25 $^2T_{1g}$				
124 Γ_{8g}	59851	13.41	13 $^4T_{2g}$	10.30	14 $^4T_{1g}$	8.49	14 2E_g
		7.02	10 $^4T_{2g}$	5.11	07 4E_g		
125 Γ_{8g}	60088	19.98	14 $^4T_{1g}$	9.40	25 $^2T_{2g}$	8.70	13 $^4T_{2g}$
		8.13	10 $^4T_{2g}$	7.34	26 $^2T_{2g}$		
126 Γ_{8g}	60367	22.40	10 $^4T_{2g}$	9.77	14 2E_g	8.23	12 $^4T_{1g}$
		5.99	12 $^4T_{2g}$				
63 Γ_{7g}	60856	14.78	08 4E_g	13.78	26 $^2T_{2g}$	10.98	07 $^2A_{2g}$
		8.94	13 $^4T_{1g}$	8.87	19 $^2T_{2g}$	8.17	08 $^2A_{2g}$
127 Γ_{8g}	61024	10.43	25 $^2T_{1g}$	10.05	08 4E_g	7.21	12 $^4T_{2g}$
		7.07	19 $^2T_{1g}$	6.02	13 $^4T_{1g}$	5.17	24 $^2T_{1g}$

Tabla 7.11: continúa

Estado	Energía	Porcentaje							
64 Γ_{6g}	61086	18.92 10.60	27 $^2T_{1g}$ 25 $^2T_{1g}$	14.59 5.27	08 $^2A_{1g}$ 13 $^4T_{2g}$	11.03	07 $^2A_{1g}$		
128 Γ_{8g}	61207	25.60 8.06	05 $^4A_{2g}$ 12 $^4T_{2g}$	20.02	10 $^4T_{2g}$	13.70	11 $^4T_{2g}$		
129 Γ_{8g}	61554	25.98 9.00	15 $^4T_{1g}$ 16 $^4T_{1g}$	12.42 7.02	14 $^4T_{2g}$ 25 $^2T_{2g}$	9.66 6.06	25 $^2T_{1g}$ 09 4E_g		
65 Γ_{6g}	61656	36.32 5.79	09 4E_g 13 $^4T_{2g}$	22.63	15 $^4T_{1g}$	16.49	26 $^2T_{1g}$		
130 Γ_{8g}	61804	16.47 8.94	22 $^2T_{2g}$ 15 $^4T_{1g}$	14.04 7.67	26 $^2T_{1g}$ 17 2E_g	10.52 6.27	14 $^4T_{2g}$ 28 $^2T_{1g}$		
64 Γ_{7g}	61860	33.74 6.13	16 $^4T_{1g}$ 14 $^4T_{1g}$	21.44 5.70	14 $^4T_{2g}$ 25 $^2T_{2g}$	7.59	09 $^2A_{2g}$		
131 Γ_{8g}	62065	20.30 5.58	22 $^2T_{2g}$ 17 2E_g	10.32 5.32	26 $^2T_{1g}$ 26 $^2T_{2g}$	6.72	16 $^4T_{1g}$		
132 Γ_{8g}	62220	22.71	16 $^4T_{1g}$	16.12	14 $^4T_{2g}$	6.00	22 $^2T_{2g}$		
65 Γ_{7g}	62248	11.55 9.12 6.46	21 $^2T_{2g}$ 08 $^2A_{2g}$ 12 $^4T_{1g}$	11.39 8.05	20 $^2T_{2g}$ 16 $^4T_{1g}$	9.39 6.85	26 $^2T_{2g}$ 22 $^2T_{2g}$		

7.4.3. Espectro de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$

En este apartado vamos a llevar a cabo un análisis detallado del espectro de absorción $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ obtenido experimentalmente por Karbowiak *et al.*,¹¹³ y para ello vamos a hacer una simulación de las bandas hasta una energía de unos 27000 cm^{-1} .

En el espectro experimental, que se muestra en la figura (7.3), podemos ver bandas atribuidas a las transiciones permitidas $5f^3 \rightarrow 5f^26d^1$. Según estos autores, estas bandas son un ejemplo característico de transiciones vibrónicas asociadas a este tipo de transiciones electrónicas, que están dominadas por satélites vibrónicos de dipolo eléctrico en una envolvente del modo vibracional totalmente simétrico, a_{1g} . Se han detectado únicamente tres orígenes electrónicos a 14157 , 15682 y 16528 cm^{-1} , pero la estructura fina de estas bandas es muy compleja y estos tres orígenes no han sido asignados. Existe una gran cantidad de orígenes electrónicos, pero no es posible detectarlos debido a la mencionada

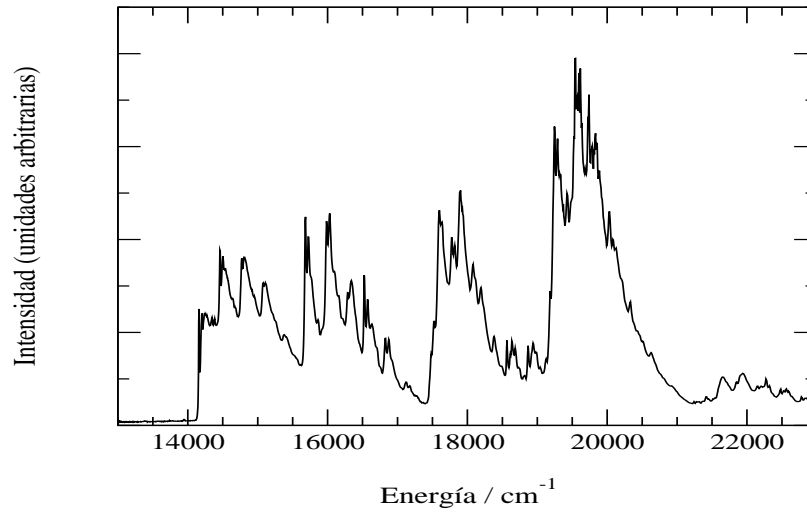


Figura 7.3: Espectro de absorción experimental a 4.2 K, obtenido por M. Karbowskiak *et al.*, J. Chem. Phys. **108**, 10181 (1998).

complicación de estas bandas. Como veremos, el resultado teórico sugiere que las bandas están formadas por estructuras vibracionales construidas sobre orígenes electrónicos múltiples, en lugar de individuales.

En la figura (7.4) mostramos el espectro teórico, que hemos obtenido a partir de los resultados espín-órbita utilizando la aproximación semi-clásica dependiente del tiempo de Heller.^{161,162} Esta aproximación nos permite calcular el perfil de la banda de absorción y de emisión. La intensidad de una absorción viene dada por la expresión:

$$I(\omega) = \omega \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle \phi | \phi(t) \rangle dt \quad (7.1)$$

donde ω es la energía de la transición, ϕ es la función vibracional inicial y $\phi(t)$ es la propagación en el estado final. Si sólo tenemos en cuenta el modo vibracional totalmente simétrico, aplicamos la aproximación armónica y utilizamos el mismo valor de frecuencia de vibración para los estados inicial y final, $\omega_{a_{1g}}$, de forma que:

$$\langle \phi | \phi(t) \rangle = \exp \left[-\frac{\Delta_{a_{1g}}^2}{2} (1 - e^{i\omega_{a_{1g}} t}) - \frac{i\omega_{a_{1g}} t}{2} - iE_0 t - \Gamma^2 t^2 \right] \quad (7.2)$$

donde $\Delta_{a_{1g}}$ es un desplazamiento adimensional definido como:

$$\Delta_{a_{1g}} = \left[\frac{\mu_{a_{1g}} \omega_{a_{1g}}}{\hbar} \right]^{1/2} \Delta Q_{a_{1g}} \quad (7.3)$$

con $\mu_{a_{1g}} = m(Cl^-)$ y la contribución del modo totalmente simétrico a la distorsión del cluster $(UCl_6)^{3-}$ es:

$$\Delta R_{U-Cl}(a_{1g}) = \frac{\Delta Q_{a_{1g}}}{\sqrt{6}} \quad (7.4)$$

Por último, E_0 es la energía de transición mínimo a mínimo entre el estado inicial y el estado final, y Γ es un factor arbitrario de ensanchamiento de las líneas vibracionales.

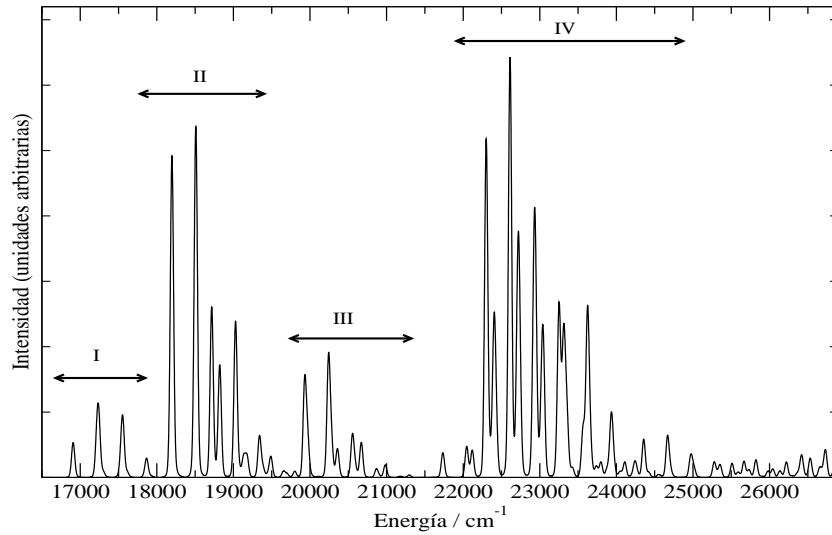


Figura 7.4: Espectro de absorción $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ en $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$ obtenido a partir de los resultados espín-órbita.

Una vez que obtenemos el perfil de la banda de absorción para cada origen electrónico, simplemente tenemos la progresión vibracional; a continuación tenemos que escalar cada progresión utilizando la fuerza de oscilador correspondiente a cada origen. Por último, hacemos una superposición de las bandas de distintos orígenes para obtener el resultado global. El espectro ha sido calculado utilizando 44 orígenes electrónicos en el rango de energías entre 16900 y 27000 cm^{-1} aproximadamente. La frecuencia de vibración utilizada ha sido $\omega_{a_{1g}} = 313 \text{ cm}^{-1}$ y un factor de ensanchamiento de $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$. En él podemos ver cómo las líneas se agrupan fundamentalmente en cuatro bandas, que denominamos como I, II, III y IV, como en el espectro experimental. La relación entre intensidades difiere del experimento: la primera y la tercera deberían ser algo más intensas. A continuación vamos a realizar un análisis detallado de cada banda por separado.

La primera banda, mostrada en la figura (7.5), en la que el análisis experimental sólomente ha permitido detectar un origen, se extiende desde unos 16800 hasta unos 18300 cm^{-1} y está formada por los cuatro primeros orígenes electrónicos de la tabla (7.9), de los cuales sólo los tres primeros aportan intensidad relevante.

En la figura (7.5) indicamos la posición de los orígenes electrónicos 1, 2, 3 y 4, y de las primeras líneas de sus respectivas progresiones vibracionales. La banda representada por la línea de puntos es la banda resultante del cálculo *ab initio*. Aunque su acuerdo con la primera banda de la figura (7.3) no es muy bueno, su análisis sugiere que podría haber ligeras modificaciones que, en un número mínimo y de carácter totalmente razonable dentro de la precisión que se puede esperar de estos cálculos *ab initio*, daría lugar a un acuerdo mucho más notable. En este caso particular, un desplazamiento del segundo origen electrónico de unos 150 cm^{-1} , que no podríamos descartar dentro de la precisión de nuestros cálculos, podría hacerlo coincidir aproximadamente con el tercero. Además, a la vista de la figura (7.5), podemos pensar que nuestro cálculo parece sobrestimar en un 50 % la fuerza de oscilador del primer origen respecto a los demás y, por lo tanto, corregirlo en dicha proporción. El espectro resultante tras estas dos correcciones razonables es el perfil de la banda representada por la línea continua, que presenta bastante similitud con la primera banda experimental; las diferencias restantes son perfectamente asociables a una pequeña subestimación de las distorsiones producen con las transiciones. De acuerdo

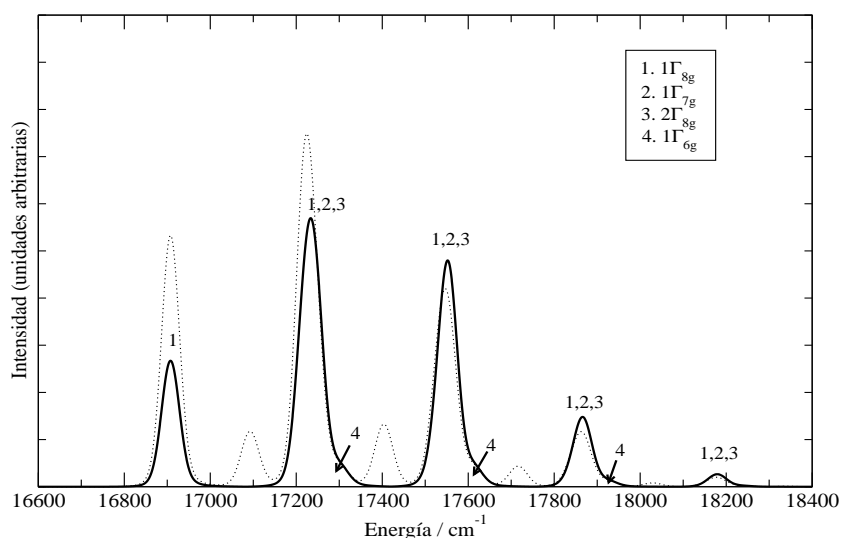


Figura 7.5: Primera banda de absorción correspondiente al rango de energías entre 16500 y 18500 cm^{-1} .

con esta interpretación, los tres primeros orígenes están prácticamente solapados y que el origen número 4 empieza ligeramente después del 2 y del 3, pero su intensidad es tan baja que sólo se observa como un pequeño ensanchamiento de las bandas producidas por los otros tres orígenes. El primer origen da lugar a una progresión vibracional de cuatro fonones, el segundo y el tercero generan una progresión de tres fonones, y el cuarto, una progresión de dos fonones.

La segunda banda está formada por los cinco orígenes electrónicos, 5, 6, 7, 8 y 9, de la tabla (7.9) y se muestra en la figura (7.6).

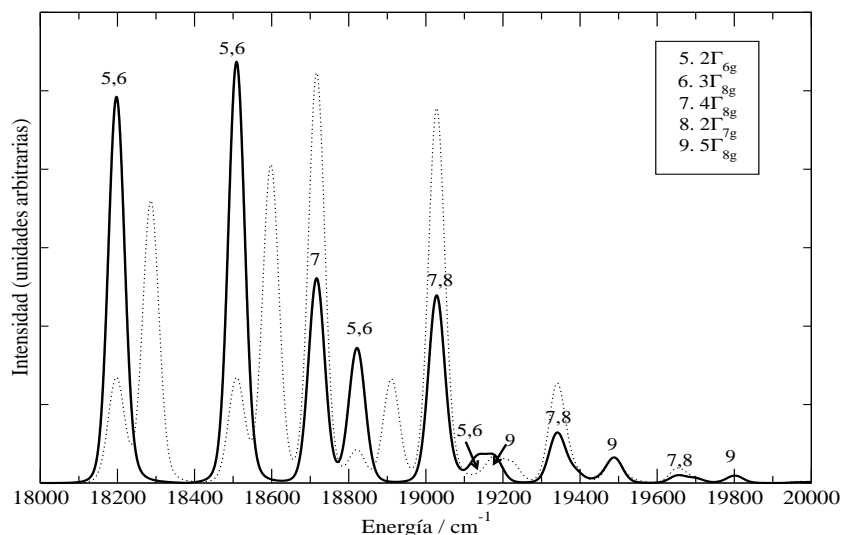


Figura 7.6: Segunda banda de absorción correspondiente al rango de energías entre 18000 y 20000 cm^{-1} .

Al igual que hicimos con la primera banda, en la figura (7.6) mostramos con línea de puntos la banda calculada *ab initio*, cuya comparación con la banda experimental sugiere que los orígenes 5 y 6 están solapados y que el origen 7 no es tan intenso. Así, si

desplazamos el origen 6 a la energía del origen 5 (unos 90 cm^{-1}) y reducimos el valor de fuerza del oscilador del origen 7 en un 50 %, el resultado, que se muestra en la figura con línea continua, se asemeja más al experimento. Según esta interpretación, los orígenes 5 y 6 presentan una progresión vibracional que se extiende hasta tres fonones; el origen 7 aparece muy cerca del segundo fonón de los orígenes 5 y 6, y su progresión vibracional consta también de tres fonones. El origen 8 es muy poco intenso y está solapado con el origen 7. Por último, el origen 9 casi no se observa y aparece prácticamente solapado con el tercer fonón de los orígenes 5 y 6, y su progresión se extiende dos fonones.

La tercera banda consta de tres orígenes electrónicos, 10, 11 y 12, y podemos observar, en la figura (7.7), que su perfil presenta las mismas características esenciales que la banda experimental.

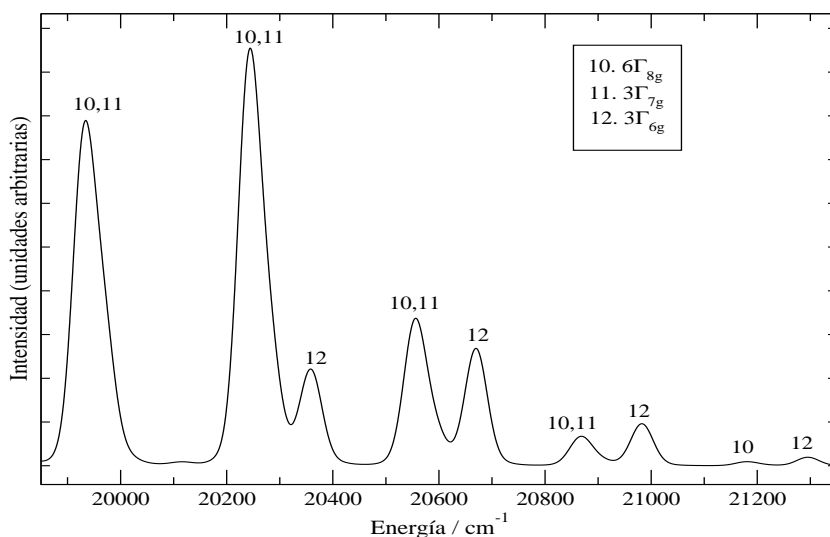


Figura 7.7: Tercera banda de absorción correspondiente al rango de energías entre 19800 y 21500 cm^{-1} .

Los orígenes 10 y 11 están solapados y forman una progresión vibracional que se extiende hasta cuatro fonones, pero el origen 11 es de intensidad menor y el cuarto fonón no se observa. El origen 12 aparece unos pocos cm^{-1} por encima del primer fonón de los orígenes 10 y 11, y tiene muy poca intensidad, pero se puede distinguir sin ningún problema. Este origen presenta una progresión vibracional que se extiende hasta tres fonones.

Por último, la cuarta banda es bastante compleja. Está precedida por los orígenes 14 y 16 (los orígenes 13 y 15 no tienen prácticamente intensidad) y está constituida por los orígenes del 17 al 25, que son responsables del perfil, mientras que los demás orígenes, así como el origen 22, no aportan intensidad relevante.

Podemos ver en la figura (7.8) que los orígenes 14 y 16 tienen muy poca intensidad y no contribuyen a la forma de la banda. A continuación aparecen los orígenes 17 y 18 solapados. Podemos observar, para éstos últimos, una progresión vibracional que se extiende hasta cuatro fonones, siendo el último un pequeño hombro de la banda generada por los orígenes 23 y 24. El origen 19 aparece unos 100 cm^{-1} por encima de 17 y 18 pero con menos intensidad y su progresión se extiende hasta tres fonones. En el primer fonón se solapa con el origen número 20, cuya progresión se extiende hasta dos fonones. El origen 21 aparece en el segundo fonón de 17 y 18, y la progresión se extiende hasta dos fonones.

El origen 22, al igual que el número 15, no se observa al tener muy poca intensidad. Por último, los orígenes 23 y 24 aparecen juntos y muy cerca de la banda correspondiente al tercer fonón de 17 y 18, y segundo fonón de 21. Su progresión vibracional se extiende dos fonones.

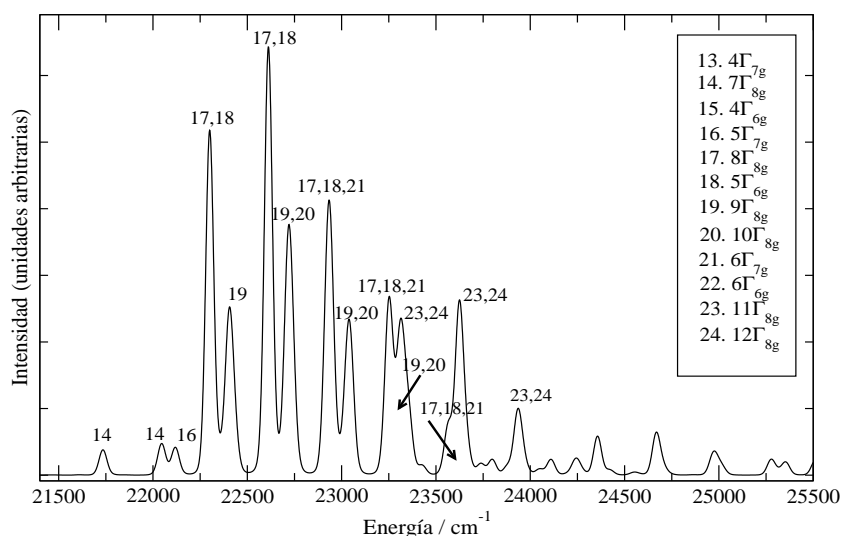


Figura 7.8: Cuarta banda de absorción correspondiente al rango de energías entre 21500 y 27000 cm^{-1} .

Como resultado de los análisis de todas las bandas, podemos proponer la colocación de los orígenes electrónicos que sugieren nuestros cálculos *ab initio*. El resultado final se puede ver en la figura (7.9), donde los orígenes se señalan con flechas rojas.

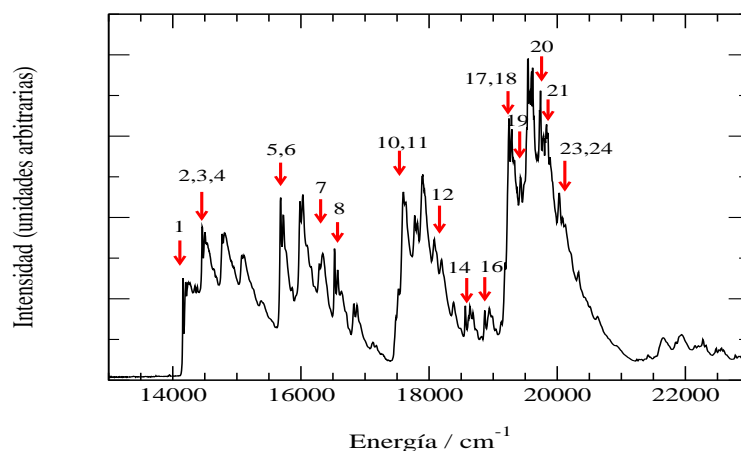


Figura 7.9: Espectro de absorción experimental $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$. Las flechas indican los orígenes electrónicos asignados en la simulación *ab initio*.

Esta interpretación no puede considerarse concluyente, pero es detallada y razonable, y deja claro el alto grado de complementariedad que existe entre la información obtenida experimentalmente y la obtenida mediante cálculos *ab initio* en este tipo de materiales.

7.5. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado la estructura y espectroscopia de U^{3+} como ión libre y como impureza en la elpasolita Cs_2NaYCl_6 .

El estudio de la estructura electrónica del ión libre es muy útil para la interpretación de los resultados obtenidos en el *cluster* $(UCl_6)^{3-}$. Los estados correspondientes a la configuración $5f^26d^1$ han sido calculados previamente,¹⁵¹ y en este apartado hemos completado este conocimiento con los correspondientes a la configuración $5f^3$. Además, la obtención de estos datos viene a aportar información relevante en el campo de la espectroscopia de actínidos en fase gas, ya que no existen datos experimentales de los estados de las configuraciones $5f^n$ en ninguno de estos elementos. En el caso de los lantánidos, sólo hay datos espectroscópicos para el ión Pr^{3+} .¹⁴⁶ De este modo, los valores que se suelen tomar como experimentales son, en realidad, extrapolados a partir de experimentos en fase sólida.

Así, en este apartado hemos realizado cálculos *ab initio*, en el ión libre U^{3+} , basados en el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP, que hemos comparado con otros cálculos *ab initio* realizados con el hamiltoniano Douglas-Kroll-Hess y con los datos disponibles en la literatura para este ión, que son extrapolaciones a partir de estudios en el sistema $LaCl_3:U^{3+}$.^{147, 148} El análisis de los resultados indica que los datos normalmente citados como experimentales son una subestimación de los reales y que nuestros resultados teóricos son una sobrestimación del orden de 1000 cm^{-1} , en la línea de cálculos *ab initio* similares en iones libres.

Hemos estudiado la estructura y espectroscopia del ión U^{3+} dopado en la elpasolita Cs_2NaYCl_6 , en los estados correspondientes a las configuraciones $5f^3$, $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$. A diferencia de los cálculos realizados en lantánidos, en el capítulo 6, en este estudio también hemos incluido los estados de la configuración $5f^27s^1$ porque están bastante más cerca en energía de los estados $5f^{n-1}6d(e_g)^1$ que los correspondientes en el caso de los lantánidos, y existe una interacción importante entre ambos.

En cuanto a la estructura del *cluster* $(UCl_6)^{3-}$, hemos encontrado el siguiente patrón de distancias de equilibrio:

$$R_e[5f^26d(t_{2g})^1] < R_e[5f^3] < R_e[5f^27s^1] < R_e[5f^26d(e_g)^1]$$

es decir, el mismo que el obtenido en el estudio de impurezas de lantánidos, pero además observamos que los estados $5f^27s^1$ presentan distancias de equilibrio situadas entre las de los estados $5f^3$ y $5f^26d(e_g)^1$. Estos resultados, junto con los encontrados en el estudio de los lantánidos, sugieren que este comportamiento de las distancias de enlace es general para las series lantánida y actínida.

Para el estudio de la espectroscopia, hemos llevado a cabo cálculos con acoplamiento espín-órbita utilizando el mismo hamiltoniano que en el ión libre. En primer lugar hemos estudiado el espectro $f \rightarrow f$ y hemos encontrado que los resultados de los cálculos comparan satisfactoriamente con los datos experimentales,¹¹³ salvo algunas discrepancias en la ordenación de los estados asociados a cada nivel J . Hemos discutido las razones que hacen que la interpretación previa de los experimentos no sea concluyente, y hemos propuesto cambios de asignaciones.

Hemos realizado un estudio de las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ y $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$, de nuevo incluyendo el acoplamiento espín-órbita, que dan lugar a una gran

cantidad de estados. Hemos completado el cálculo de las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ realizado previamente¹⁵¹ con las fuerzas de oscilador y hemos hecho una simulación de la compleja absorción experimental.¹¹³ Las transiciones a los niveles $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$ aparecen en zonas altas de energía, por encima de los 50000 cm^{-1} , y presentan una elevada mezcla configuracional.

Hemos analizado la absorción $5f \rightarrow 6d$ experimental, de la que sólo se habían detectado tres orígenes electrónicos, a la luz de la simulación de la banda de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ experimental, a partir de los resultados espín-órbita y utilizando la aproximación de Heller.^{161,162} El espectro experimental está formado por cuatro bandas asociadas a estructuras vibracionales correspondientes a transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$. Nuestra simulación reproduce las cuatro bandas observadas, pero la relación de intensidades difiere del experimento: la primera y la tercera banda deberían ser más intensas. En el análisis de las cuatro bandas por separado podemos observar que dichas bandas están construidas sobre orígenes electrónicos múltiples en lugar de individuales y que la estructura es bastante complicada. Así, la primera banda se construye sobre cuatro orígenes electrónicos, de los cuales los tres últimos coinciden en energía con el primer fonón del primer origen. La segunda banda está formada por los siguientes cinco orígenes electrónicos y también se producen solapamientos. La tercera banda está formada por tres orígenes, estando solapados los dos primeros, y por último, la cuarta banda es muy compleja y está construida básicamente sobre ocho orígenes. Con estos resultados ha sido posible hacer una interpretación detallada de la banda experimental, según la cual ésta está formada por 24 orígenes electrónicos. Esta interpretación no es concluyente pero pone de manifiesto la gran complementariedad entre la información experimental y la obtenida en cálculos *ab initio* en estos sistemas.

Capítulo 8

Impurezas en cristales iónicos a alta presión. Efectos en la estructura y espectroscopia de los sistemas $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$

8.1. Introducción

La capacidad de predecir y controlar las propiedades luminiscentes ha sido siempre un objetivo a alcanzar en el campo de la ciencia de materiales. Los láseres en estado sólido, la conversión de energía solar, los fósforos, etc., son ejemplos en los que se precisa el control de la longitud de onda y la eficiencia de la luminiscencia para optimizar la actuación de estos dispositivos y aumentar el rango de sus aplicaciones.¹⁶³

Las propiedades luminiscentes de los materiales dopados con elementos como los metales de transición, lantánidos y actínidos, vienen determinadas por las interacciones físicas y químicas presentes entre las impurezas y el resto del material. Así, las interacciones más relevantes se producen en la primera esfera de coordinación, donde las longitudes y ángulos de enlace, el número de coordinación y la covalencia determinan la energía y el desdoblamiento de los estados electrónicos involucrados en la luminiscencia. Además, los efectos asociados a vecinos más alejados de la impureza son, con frecuencia, importantes y dependen del sistema en cuestión.⁷ En efecto, en el caso de sólidos cristalinos, la primera esfera de coordinación está, generalmente, fuertemente enlazada a los segundos vecinos, de manera que la distribución espacial y las interacciones electrónicas de esta primera esfera está bastante limitada.

El diseño de materiales luminiscentes requiere el conocimiento de las relaciones que existen entre la estructura del defecto formado por la impureza y sus vecinos con las propiedades de absorción y emisión. Esta investigación puede llevarse a cabo de distintas maneras; entre ellas se encuentra el uso de la presión hidrostática, ya que ésta es capaz de influir en las interacciones de enlace responsables de ciertas propiedades luminiscentes de los estados electrónicos.

Los estudios bajo presión hidrostática complementan a los estudios convencionales en los que se cambia la composición química para estudiar la relación entre el enlace y las propiedades luminiscentes, pero además ofrecen ciertas ventajas. Por ejemplo, utilizando presión podemos variar de forma continua propiedades como la luminiscencia, mientras que las variaciones en la estructura química dan lugar a cambios discretos. De este modo, la capacidad de modular de forma continua ciertas propiedades nos ofrece más oportunidades para correlacionar enlace y estructura con dichas propiedades. También, las altas presiones nos permiten obtener estructuras, fases y estados electrónicos que serían muy difíciles de conseguir con otros métodos, ya que las variaciones en la presión permiten alterar la estabilidad de ciertos estados y ofrecen la posibilidad de crear otros nuevos con características diferentes.

La capacidad que posee la presión para variar sistemáticamente las energías de los estados electrónicos es única para investigar las propiedades luminiscentes de los sistemas considerados.^{164–166} La magnitud de los efectos inducidos por la presión está directamente relacionada con la rigidez del material y la naturaleza de los estados electrónicos. Así, materiales que presentan baja compresibilidad isotérmica (o alto módulo de compresibilidad), son difíciles de comprimir y muestran pequeños desplazamientos en las energías de los estados electrónicos en comparación con los materiales cuya compresibilidad es alta. Por otro lado, la naturaleza de los estados electrónicos es importante porque determina la interacción entre dichos estados y el resto de la red cristalina, de modo que estados que interaccionen significativamente con la red, se verán más afectados por la presión que aquellos que interaccionen de forma más débil. En el caso de los lantánidos y actínidos, los orbitales f están muy apantallados e interaccionan débilmente con la red, por lo que esperamos efectos suaves en las transiciones $f \rightarrow f$, sin embargo, en las transiciones $f \rightarrow d$, en las que un electrón está expuesto a interacciones importantes con la red, la presión va a producir desplazamientos notables en estas energías.

Además de modificar las energías de los estados electrónicos, la presión también influye en los tiempos de vida media de los estados excitados. Los procesos de decaimiento se ven afectados cuando el entorno del centro luminiscente o su estructura de niveles se ven alterados por la presión. Por ejemplo, cuando un estado emisor está constituido por dos o más estados electrónicos puros con distinta velocidad de decaimiento y diferente comportamiento frente a la presión, su decaimiento se verá alterado al modificarse la composición de su función de onda. Esta respuesta diferencial de los estados electrónicos frente a la presión da la oportunidad de usarla para alterar el orden de los estados y estabilizar nuevos procesos luminiscentes.¹⁶³

La gran utilidad que muestra la presión para el estudio de las propiedades luminiscentes de los materiales y la disponibilidad de dispositivos experimentales como las celdas yunque de zafiro y diamante, ha hecho que cada vez se realicen más estudios espectroscópicos experimentales bajo altas presiones.^{163, 167–169} A menudo, estos estudios no son de alta resolución y, por tanto, la información estructural extraída del análisis de los espectros de absorción y emisión es limitada. En estas circunstancias, los cálculos *ab initio* pueden dar información complementaria a los estudios experimentales, aumentando la utilidad de estos estudios espectroscópicos.¹²⁶ Además, los cálculos *ab initio* pueden ayudar a la interpretación de la información experimental obtenida a alta presión, sea ésta de alta o baja resolución, y proporcionar una descripción microscópica de los procesos de cambio estructural y de intercambio de energía que tienen lugar al aumentar la presión. Aquí propondremos estudios bajo presión como una alternativa experimental para apoyar el acortamiento del enlace en la excitación $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$. Como hemos visto en capítulos anteriores de

este trabajo, los estudios teóricos de estructura y espectroscopia de complejos octaédricos de lantánidos y actínidos, muestran que la longitud de enlace entre el metal y los ligandos disminuye con esta excitación $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$, resultado que contradice la suposición general de que las distancias de equilibrio aumentan con la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$. Una comprobación experimental de este resultado se podría llevar a cabo mediante la técnica de rayos X conocida como EXAFS (*extended X-ray-absorption fine structure*), pero las medidas EXAFS en estados excitados son muy complicadas y, que sepamos, no se ha llevado ningún experimento satisfactorio de este tipo en elementos f en estado sólido o líquido. Los cálculos bajo presión muestran un desplazamiento continuo hacia el rojo de la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$, resultado que puede relacionarse, basándonos en las simulaciones quimicocuánticas, con el acortamiento del enlace. En general, se comprueba que el signo del desplazamiento de la longitud de enlace en la transición determina el signo de la pendiente de dicha transición con la presión.¹²⁷

Muchos de los sistemas estudiados a altas presiones están basados en cristales dopados con concentraciones muy bajas de metales de transición y lantánidos. Investigaciones realizadas en sistemas como $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$,¹⁷⁰ $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}^{3+171}$ o $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+172}$ muestran el interés que existe en el estudio de la estructura y las propiedades luminiscentes de estos elementos mediante su modificación utilizando presión.

En estos experimentos se muestra el desplazamiento hacia el rojo de las transiciones $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ más bajas, como ha sido encontrado en los cálculos *ab initio* y que en este trabajo se relaciona con el acortamiento del enlace en dicha transición. Este resultado experimental apoya el resultado teórico, sin embargo, no tenemos constancia de la existencia de este tipo de experimentos en los sistemas que se estudian en este trabajo, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Las medidas bajo presión de la transición $4f^1 \rightarrow 5d(t_{2g})^1$ en cerio y de la transición $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ en uranio servirían para corroborar (o no) el mencionado acortamiento del enlace en estas transiciones. Hay que destacar que los resultados *ab initio* obtenidos en este trabajo han suscitado el suficiente interés como para motivar a distintos grupos experimentales, el grupo de P. A. Tanner en la Universidad de Hong-Kong y el grupo de M. Grinberg en la Universidad de Gdańsk, en los cuales están planeadas las medidas de estas absorciones $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ bajo presión.

En este apartado, vamos estudiar las propiedades espectroscópicas de Ce^{3+} y U^{3+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ bajo presión hidrostática y propondremos los correspondientes estudios experimentales como una alternativa a los experimentos EXAFS en estados excitados para apoyar el mencionado acortamiento del enlace, obtenido sistemáticamente en los cálculos *ab initio*.

8.2. Método y detalles de los cálculos

Para estudiar los efectos de la presión en la estructura local del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopado con Ce^{3+} y U^{3+} , hemos utilizado el método del Potencial Modelo *Ab Initio*. Los potenciales correspondientes a altas presiones han sido producidos recientemente en nuestro grupo en el estudio de la estructura y espectroscopia de V^{3+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ bajo presión.¹²⁶ El procedimiento de obtención de estos potenciales a presión es exactamente el mismo que el utilizado en el caso de presión atmosférica, es decir, mediante cálculos autoconsistentes de “ión en red” (*self-consistent-embedded-ion*, SCEI⁷) en los que se define una representación inicial de la red cristalina y se realizan cálculos para cada ión en

ella: $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{R}$, donde en este caso $\text{R} = \text{Cs}^+$, Na^+ , Y^{3+} y Cl^- . Así, tras un proceso iterativo, se obtienen las energías y funciones de onda de cada ión necesarias para representar los operadores AIMP. Para cada presión, se cambia la posición de los potenciales que representan a cada ión, es decir, para cada presión cambiamos el valor de la constante de celda del material. De este modo se produjeron potenciales AIMP para los siguientes valores de celda unidad, a : 10.7390 Å, 10.6752 Å, 10.5463 Å, 10.4067 Å y 10.3530 Å, que se corresponden con las siguientes presiones: 1 bar, 4.5 kbar, 13.2 kbar, 22.5 kbar y 26 kbar, si la compresibilidad del material es $\kappa = (-\Delta V/V)/\Delta P = 4 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$. Este valor de la compresibilidad se justifica mediante la comparación de las derivadas de las energías de transición con respecto a la presión y sus correspondientes derivadas teóricas de volumen.

Hemos realizado cálculos SA-CASSCF, al igual que hicimos a presión atmosférica, en un espacio activo formado por los orbitales $4f$, $5d$ y $6s$ en el caso del Ce^{3+} , y $5f$, $6d$ y $7s$ en el caso del U^{3+} . Los estados estudiados son f^n , $f^{n-1}d(t_{2g})^1$ y $f^{n-1}d(e_g)^1$, donde $n = 1$ para el cerio y $n = 3$ para el uranio. En el caso del uranio, también hemos calculado los estados $5f^27s^1$, ya que éstos se sitúan energéticamente muy cerca de los estados $5f^26d(e_g)^1$ e interaccionan con ellos de manera notable. Con las funciones obtenidas en los cálculos SA-CASSCF, hemos realizado cálculos perturbativos MS-CASPT2. Por último, hemos realizado cálculos SO-CI en el sistema de uranio, para tener en cuenta el acoplamiento espín-órbita. El tipo de cálculos llevado a cabo es idéntico al detallado en capítulos anteriores, de modo que hemos obtenido las energías de todos los estados electrónicos a distintas distancias M-Cl, siendo $\text{M} = \text{Ce}$, U , y para cada presión.

8.3. Efectos de alta presión hidrostática en las transiciones $4f \rightarrow 4f$ y $4f \rightarrow 5d$ de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$

Hemos calculado todos los estados electrónicos correspondientes a las configuraciones f^1 ($^2A_{2u}$, $^2T_{2u}$ y $^2T_{1u}$) y d^1 ($^2T_{2g}$ y 2E_g) a diferentes distancias Ce - Cl para cada presión.

En la tabla (8.1) vemos los resultados correspondientes a los cálculos SA-CASSCF. En esta tabla podemos ver las distancias de equilibrio (R_e), frecuencias de vibración totalmente simétricas ($\bar{\nu}_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e), así como los desplazamientos de las distancias de equilibrio con la transición (ΔR_e) para cada valor de presión. Las longitudes de enlace disminuyen con la presión en todos los estados. Además, los resultados muestran que la longitud de enlace disminuye, para todos los valores de presión, con la transición $f^{1-2}A_{2u} \rightarrow d^{1-2}T_{2g}$. Asimismo, la transición $f^{1-2}A_{2u} \rightarrow d^{1-2}E_g$ desplaza la longitud del enlace a valores mayores en todos los casos.

En la tabla (8.2) se muestran también las constantes espectroscópicas, pero a nivel MS-CASPT2, que serán las definitivas para el ión Ce^{3+} . Podemos observar que, al incluir la correlación dinámica, las longitudes de enlace se acortan entre 0.050 y 0.070 Å, y que las transiciones se desplazan a energías menores, excepto la transición $f^{1-2}A_{2u} \rightarrow f^{1-2}T_{1u}$.

El resultado general, observado a nivel SA-CASSCF y MS-CASPT2, de que la presión disminuye las distancias de equilibrio, se muestra en la figura (8.1), donde además observamos cómo disminuye la energía en la transición al estado $d^{1-2}T_{2g}$ y aumenta en la transición al estado $d^{1-2}E_g$. Estos dos efectos están relacionados: el signo del cambio en la longitud del enlace determina el signo en la pendiente de la transición con la presión,

	const.red, a	10.7396	10.6752	10.5463	10.4067	10.3530
	$-\Delta V/V$	0	0.0179	0.0530	0.0902	0.1042
	presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
R_e	$4f^1-^2A_{2u}$	2.742	2.734	2.716	2.695	2.686
	$^2T_{2u}$	2.743	2.735	2.717	2.695	2.687
	$^2T_{1u}$	2.744	2.737	2.718	2.697	2.689
	$5d^1-^2T_{2g}$	2.710	2.703	2.686	2.667	2.659
	2E_g	2.767	2.759	2.739	2.717	2.709
	$\langle 5d^1 \rangle$	2.733	2.725	2.707	2.687	2.679
ΔR_e	$4f^1-^2A_{2u} \rightarrow 4f^1-^2T_{2u}$	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
	$^2T_{1u}$	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	$\rightarrow 5d^1-^2T_{2g}$	-0.032	-0.031	-0.030	-0.028	-0.027
	2E_g	0.025	0.025	0.023	0.022	0.023
	$\rightarrow \langle 5d^1 \rangle$	-0.009	-0.009	-0.009	-0.008	-0.007
	$5d^1-^2T_{2g} \rightarrow 5d^1-^2E_g$	0.057	0.056	0.053	0.050	0.056
$\bar{\nu}_{a1g}$	$4f^1-^2A_{2u}$	310	315	328	342	349
	$^2T_{2u}$	310	315	328	342	349
	$^2T_{1u}$	310	316	329	343	349
	$5d^1-^2T_{2g}$	309	314	326	340	346
	2E_g	310	315	328	343	349
T_e	$4f^1-^2A_{2u} \rightarrow 4f^1-^2T_{2u}$	513	520	533	549	555
	$^2T_{1u}$	557	580	618	665	685
	$\rightarrow 5d^1-^2T_{2g}$	29137	28969	28569	28092	27897
	2E_g	50445	50602	50990	51456	51651
	$\rightarrow \langle 5d^1 \rangle$	37660	37622	37537	37438	37399
	$5d^1-^2T_{2g} \rightarrow 5d^1-^2E_g$	21308	21633	22421	23364	23754

Tabla 8.1: Efectos de la presión en las superficies de energía potencial de los estados $4f^1$ y $5d^1$. Distancias en Å, frecuencias vibracionales y energías en cm^{-1} . Cálculos SA-CASSCF.

siendo ambos negativos para la transición $f^1-^2A_{2u} \rightarrow d^1-^2T_{2g}$ y positivos para $f^1-^2A_{2u} \rightarrow d^1-^2E_g$. Este hecho puede deducirse a partir de la expresión de la energía de un estado electrónico i en una configuración nuclear dada cerca del mínimo:

$$E_i(R) = E_{0,i} + \frac{1}{2}k_i(R - R_{0,i})^2 + \dots \quad (8.1)$$

Su primera derivada es:

$$E'_i = \frac{dE_i}{dR} = k_i(R - R_{0,i}) + \dots \quad (8.2)$$

Entonces, la pendiente de la energía de transición $i \rightarrow f$, será:

$$\Delta E'_i(i \rightarrow f) = \frac{d\Delta E_i}{dR} = k_f(R - R_{0,f}) - k_i(R - R_{0,i}) \quad (8.3)$$

	const.red, a	10.7396	10.6752	10.5463	10.4067	10.3530
	$-\Delta V/V$	0	0.0179	0.0530	0.0902	0.1042
	presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
R_e	$4f^1-^2A_{2u}$	2.687	2.680	2.664	2.646	2.638
	$^2T_{2u}$	2.688	2.681	2.665	2.647	2.639
	$^2T_{1u}$	2.690	2.683	2.667	2.649	2.641
	$5d^1-^2T_{2g}$	2.645	2.639	2.625	2.609	2.602
	2E_g	2.705	2.698	2.682	2.662	2.655
	$\langle 5d^1 \rangle$	2.669	2.663	2.648	2.630	2.526
ΔR_e	$4f^1-^2A_{2u} \rightarrow 4f^1-^2T_{2u}$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	$^2T_{1u}$	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
	$\rightarrow 5d^1-^2T_{2g}$	-0.042	-0.041	-0.039	-0.037	-0.036
	2E_g	0.018	0.018	0.018	0.016	0.017
	$\rightarrow \langle 5d^1 \rangle$	-0.018	-0.017	-0.016	-0.016	-0.015
	$5d^1-^2T_{2g} \rightarrow 5d^1-^2E_g$	0.060	0.059	0.057	0.053	0.053
$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	$4f^1-^2A_{2u}$	306	311	322	335	341
	$^2T_{2u}$	306	311	323	336	342
	$^2T_{1u}$	307	312	323	336	342
	$5d^1-^2T_{2g}$	307	312	323	336	341
	2E_g	300	305	317	330	336
T_e	$4f^1-^2A_{2u} \rightarrow 4f^1-^2T_{2u}$	457	464	478	494	502
	$^2T_{1u}$	894	913	953	1003	1024
	$\rightarrow 5d^1-^2T_{2g}$	24295	24120	23696	23190	22982
	2E_g	47219	47349	47670	48054	48215
	$\rightarrow \langle 5d^1 \rangle$	33465	33412	33286	33136	33075
	$5d^1-^2T_{2g} \rightarrow 5d^1-^2E_g$	22924	23229	23974	24864	25233

Tabla 8.2: Efectos de la presión en las superficies de energía potencial de los estados $4f^1$ y $5d^1$. Distancias en Å, frecuencias vibracionales y energías en cm^{-1} . Cálculos MS-CASPT2.

Al estudiar las constantes de fuerza del enlace, definidas como $k = M_{Cl}4\pi^2\bar{\nu}_{a_{1g}}^2 c^2$, para el modo normal a_{1g} , podemos ver, según los valores de la tabla (8.2), que estas constantes de fuerza son similares en el estado final y en el inicial: $k_i \approx k_f \approx k$. Entonces, la pendiente de la energía de transición es:

$$\frac{d\Delta E(i \rightarrow f)}{dR} \approx -k(R_{0,f} - R_{0,i}) \quad (8.4)$$

Es decir, la pendiente de la transición depende de la constante de fuerza del enlace y del desplazamiento de la longitud de enlace en dicha transición:

$$\frac{d\Delta E(i \rightarrow f)}{dR} \approx -k\Delta R_e(i \rightarrow f) \quad (8.5)$$

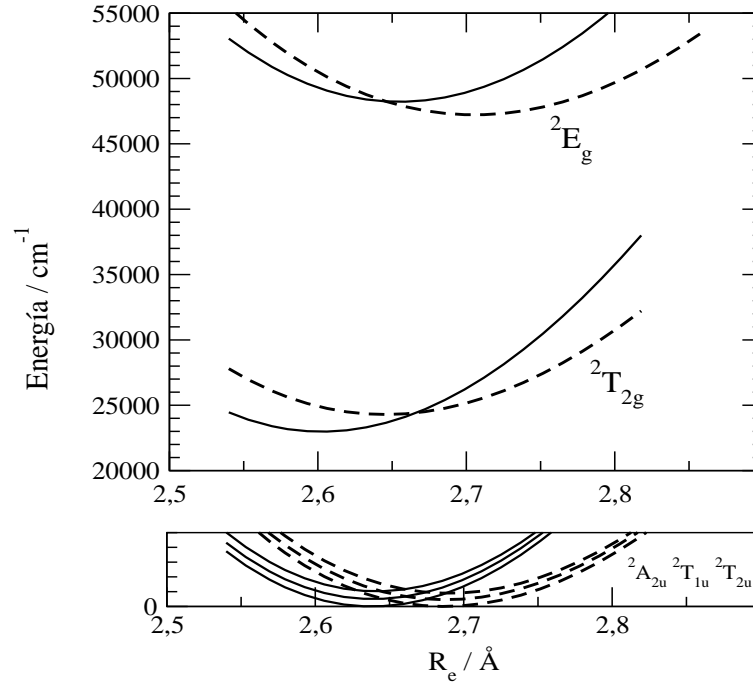


Figura 8.1: Efectos de la presión en las superficies de energía potencial de los estados $4f^1$ y $5d^1$. Las líneas continuas corresponden a una presión de 26 kbar, mientras que las líneas discontinuas corresponden a presión atmosférica. Cálculos MS-CASPT2.

Si ahora tenemos en cuenta el hecho de que la variación de la longitud de enlace con la presión es negativa:

$$\frac{dR}{dP} \leq 0 \quad (8.6)$$

podemos decir que el signo de la pendiente de la transición al variar la presión es igual al signo del desplazamiento de la longitud de enlace en dicha transición:

$$\text{signo } \frac{d\Delta E(i \rightarrow f)}{dP} = \text{signo } \Delta R_e(i \rightarrow f) \quad (8.7)$$

En la tabla (8.3) podemos ver esta variación de las transiciones con la presión, a nivel de cálculo MS-CASPT2, obtenida como la diferencia entre el valor de la transición a una presión dada, $T_e(P_i)$, y el valor de la misma transición a la presión de 1 bar, $T_e(P_{1bar})$.

En efecto, el resultado que obtenemos en las transiciones al aplicar presión es el siguiente:

- Transiciones $f \rightarrow f$: varían muy poco porque $\Delta R_e \approx 0$.
- Transiciones $f \rightarrow d(t_{2g})$: se desplazan a energías menores porque $\Delta R_e < 0$.
- Transiciones $f \rightarrow d(e_g)$: se desplazan a energías mayores porque $\Delta R_e > 0$.

presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
	$\Delta T_e = T_e(P_i) - T_e(P_{1\text{bar}})$				
$4f^1\ ^2A_{2u} \rightarrow 4f^1\ ^2T_{2u}$	0	4	21	37	45
$\quad\quad\quad\ ^2T_{1u}$	0	19	59	109	130
$\rightarrow 5d^1\ ^2T_{2g}$	0	-175	-599	-1105	-1313
$\quad\quad\quad\ ^2E_g$	0	130	451	835	996
$\rightarrow \langle 5d^1 \rangle$	0	-53	-179	-329	-390
$5d^1\ ^2T_{2g} \rightarrow 5d^1\ ^2E_g$	0	305	1050	1940	2309

Tabla 8.3: Variación de las transiciones verticales con la presión. Valores en cm^{-1} . Cálculos MS-CASPT2.

Es decir, experimentalmente se va a observar un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores de la transición $f \rightarrow d(t_{2g})$, mientras que la transición $f \rightarrow d(e_g)$ se desplazará a longitudes de onda menores. En la figura (8.2) hacemos una representación gráfica de este resultado para ver con más claridad el desplazamiento de las transiciones con la presión:

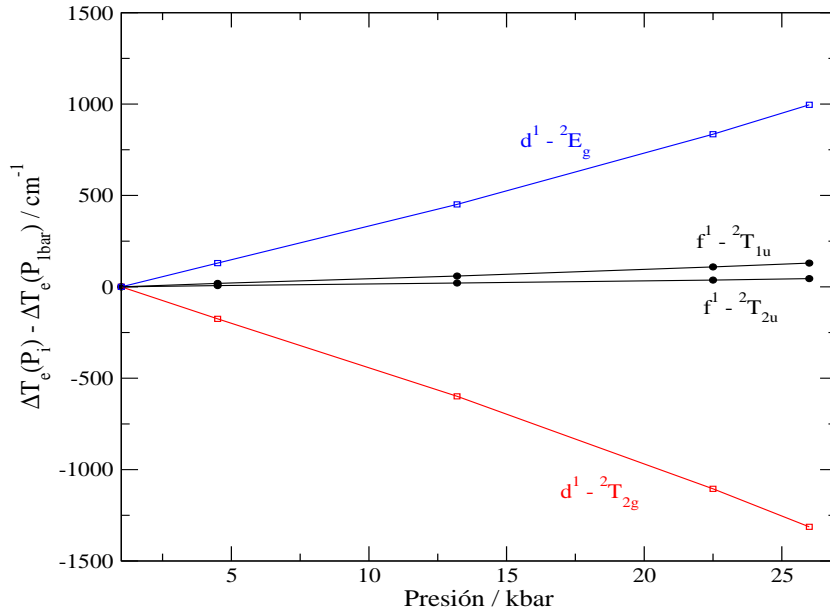


Figura 8.2: Efecto de la presión en las transiciones de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$. Líneas negras: transiciones $4f^1(^2A_{2u}) \rightarrow 4f^1(^2T_{1u})$ y $4f^1(^2A_{2u}) \rightarrow 4f^1(^2T_{2u})$. Línea roja: transición $4f^1(^2A_{2u}) \rightarrow 5d(t_{2g})^1(^2T_{2g})$. Línea azul: transición $4f^1(^2A_{2u}) \rightarrow 5d(e_g)^1(^2E_g)$.

En la tabla (8.4) mostramos el valor de la pendiente, en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$, para cada transición, donde podemos observar que la transición $f \rightarrow d(t_{2g})$ presenta una pendiente mayor que la transición $f \rightarrow d(e_g)$; es decir, está más afectada por la presión. Esto es así porque la magnitud en el desplazamiento de la longitud de enlace con la transición, $|\Delta R_e|$, es mayor en el estado $d^1-^2T_{2g}$ (entre 0.036 y 0.042 Å) que en el estado $d^1-^2E_g$ (entre 0.016 y 0.018 Å).

Transición	Pendiente
$4f^{1-2}A_{2u} \rightarrow 4f^{1-2}T_{2u}$	1.76
$\rightarrow 4f^{1-2}T_{1u}$	5.00
$\rightarrow 5d(t_{2g})^1 - {}^2T_{2g}$	-50.84
$\rightarrow 5d(e_g)^1 - {}^2E_g$	38.56
$\rightarrow \langle 5d^1 \rangle^*$	-15.10
$5d(t_{2g})^1 - {}^2T_{2g} \rightarrow 5d(e_g)^1 - {}^2E_g$	89.40

Tabla 8.4: Pendientes de las transiciones $4f \rightarrow 4f$, $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$, $4f \rightarrow 5d(e_g)$ y $5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$ al aplicar presión en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$. *Baricentro. Valores en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Por otro lado, es conocido a partir de la espectroscopia de metales de transición, que la denominada transición $10D_q, {}^{173} d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$, se desplaza a energías mayores con la presión,^{174,175} lo que podemos relacionar con el incremento de la longitud de enlace en dicha transición y que aquí comprobamos con nuestro resultado. Sin embargo, este dato no es suficiente para deducir los efectos de la presión en las transiciones $f \rightarrow d$, es decir, para deducir que la transición $f \rightarrow d(t_{2g})$ se va a desplazar a energías menores y la transición $f \rightarrow d(e_g)$ a energías mayores, es necesario conocer las posiciones, en el eje de distancias del diagrama configuracional, de las superficies de energía potencial de los estados $f^{n-1}d(t_{2g})^1$ y $f^{n-1}d(e_g)^1$ con respecto a la posición de la superficie de potencial del estado fundamental f^n .

Hemos visto, en este capítulo y en anteriores, que las posiciones relativas de estas superficies de potencial son las siguientes: $R_e[f^{n-1}d(t_{2g})^1] < R_e[f^n] < R_e[f^{n-1}d(e_g)^1]$ y es lo que, en último término da lugar a los desplazamientos en las energías de transición con la presión. Según la secuencia tradicionalmente asumida en las longitudes de enlace, es decir: $R_e[f^n] \leq R_e[f^{n-1}d(t_{2g})^1] \leq R_e[f^{n-1}d(e_g)^1]$, ambas transiciones deberían aumentar en energía. Si el patrón en las distancias de equilibrio es uno o el otro, podría ser confirmado haciendo experimentos espectroscópicos a alta presión en este sistema.

8.4. Efectos de alta presión hidrostática en las transiciones $5f \rightarrow 5f$, $5f \rightarrow 6d$ y $5f \rightarrow 7s$ de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$

En este apartado vamos a estudiar el efecto de la presión en U^{3+} dopado en la misma elpasolita. Para ello vamos a utilizar los mismos potenciales modelo de red que en el caso del Ce^{3+} y repetir los mismos pasos en el cálculo.

En primer lugar realizamos cálculos SA-CASSCF en un espacio activo formado por los orbitales $5f$, $6d$ y $7s$, $\text{CAS}[5f,6d,7s]$, y con las funciones de onda obtenidas haremos cálculos perturbativos MS-CASPT2(CI48,U21). El U^{3+} posee tres electrones en la capa de valencia, lo que va a complicar bastante, en comparación con el Ce^{3+} , el estudio de la variación de las transiciones con la presión, ya que vamos a tener un número muy elevado de niveles electrónicos. Además, también hemos incluido en este estudio la variación con la presión de la transición $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$, ya que, como hemos visto en capítulos anteriores, los estados $5f^27s^1$ están muy cerca en energía de los estados $5f^26d(e_g)^1$ e interaccionan

con ellos de manera notable. Posteriormente a estos cálculos independientes del espín, realizaremos cálculos de interacción de configuraciones multirreferenciales con acoplamiento espín-órbita para estudiar el efecto de la presión en la espectroscopía de una forma más detallada.

En la tabla (8.5) mostramos los resultados correspondientes a los cálculos SA-CASSCF. En ella se muestran, para cada valor de presión, distancias de equilibrio y sus variaciones con respecto al estado fundamental, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo para los estados correspondientes a las configuraciones $5f^3$, $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$. En todos los casos damos el valor del nivel electrónico más bajo. En el caso de los estados $5f^3$, además del nivel más bajo, que corresponde a un término 4I del ión libre, también se muestra el correspondiente al siguiente término, que es un 4F , de este modo podemos analizar el efecto de la presión en una transición $5f^3 \rightarrow 5f^3$. En el caso de los estados $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$, sólo vamos a estudiar los de máxima multiplicidad, es decir, los cuartetos, ya que los dobletes correspondientes a estos estados, se sitúan a energías muy altas y dan lugar a una mezcla configuracional importante con los estados $5f^26d(t_{2g})^1$ más altos en energía, siendo imposible caracterizarlos y dar valores de constantes espectroscópicas.

Tabla 8.5: Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ para diferentes valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . ^aBaricentro. *Estado fundamental. Cálculos SA-CASSCF.

	const.red, a	10.7396	10.6752	10.5463	10.4067	10.3530
	$-\Delta V/V$	0	0.0179	0.0530	0.0902	0.1042
	presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
R_e						
$5f^3-1^4A_{2u}^*$		2.768	2.759	2.741	2.720	2.711
2^4T_{1u}		2.768	2.759	2.741	2.719	2.711
1^2T_{1u}		2.766	2.757	2.739	2.718	2.710
$5f^26d(t_{2g})^1-1^4A_{2g}$		2.748	2.740	2.722	2.703	2.695
1^2T_{1g}		2.754	2.745	2.728	2.708	2.700
$5f^26d(e_g)^1-8^4T_{2g}$		2.804	2.794	2.775	2.753	2.744
$5f^27s^1-14^4T_{1g}$		2.801	2.791	2.771	2.748	2.739
$\langle 5f^26d^1 \rangle^a$		2.770	2.762	2.743	2.723	2.715
	presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
ΔR_e						
$5f^3-1^4A_{2u}^* \rightarrow 5f^3-2^4T_{1u}$		0.000	0.000	0.000	-0.001	0.000
1^2T_{1u}		-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.001
$\rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1-1^4A_{2g}$		-0.020	-0.019	-0.019	-0.017	-0.016
1^2T_{1g}		-0.014	-0.014	-0.013	-0.012	-0.011
$\rightarrow 5f^26d(e_g)^1-8^4T_{2g}$		0.036	0.035	0.034	0.033	0.033
$\rightarrow 5f^27s^1-14^4T_{1g}$		0.033	0.032	0.030	0.028	0.028
$\rightarrow \langle 5f^26d^1 \rangle^a$		0.002	0.003	0.002	0.003	0.004
$5f^26d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$		0.056	0.054	0.053	0.050	0.049

Tabla 8.5: continuación

presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
$\bar{\nu}_{a_{1g}}$					
$5f^3-1^4A_{2u}^*$	310	327	340	355	361
2^4T_{1u}	320	327	340	354	361
1^2T_{1u}	320	327	339	354	360
$5f^26d(t_{2g})^1-1^4A_{2g}$	321	327	339	354	360
1^2T_{1g}	322	328	340	355	361
$5f^26d(e_g)^1-8^4T_{2g}$	330	335	346	360	366
$5f^27s^1-14^4T_{1g}$	302	309	322	337	344
presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
T_e					
$5f^3-1^4A_{2u}^* \rightarrow 5f^3-2^4T_{1u}$	9409	9406	9402	9397	9395
1^2T_{1u}	8047	8038	8016	7990	7979
$\rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1-1^4A_{2g}$	12015	11880	11605	11274	11142
1^2T_{1g}	12873	12770	12563	12310	12210
$\rightarrow 5f^26d(e_g)^1-8^4T_{2g}$	39348	39637	40235	40952	41255
$\rightarrow 5f^27s^1-14^4T_{1g}$	56041	56429	57220	58149	58531
$\rightarrow \langle 5f^26d^1 \rangle^a$	22948	22983	23056	23145	23187
$5f^26d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$	27333	27757	28628	29678	30113

Podemos ver que, a nivel SA-CASSCF, los resultados obtenidos ya muestran el comportamiento esperado con la presión, al igual que vimos en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$. Es decir, las distancias de equilibrio se acortan en todos los casos y las transiciones se desplazan según el signo de la variación de las longitudes de enlace con dichas transiciones.

En la tabla (8.6) se muestran los resultados de los cálculos MS-CASPT2, definitivos en esta etapa independiente del espín y donde vemos que al incluir la correlación, las distancias de equilibrio se acortan, las transiciones $f \rightarrow f$ y $f \rightarrow s$ bajan en energía y las transiciones $f \rightarrow d$ suben en energía.

Tabla 8.6: Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ para diferentes valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . ^aBaricentro. *Estado fundamental. Cálculos MS-CASPT2.

const.red, a	10.7396	10.6752	10.5463	10.4067	10.3530
$-\Delta V/V$	0	0.0179	0.0530	0.0902	0.1042
presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
R_e					
$5f^3-1^4T_{2u}^*$	2.683	2.675	2.660	2.642	2.635
2^4T_{1u}	2.682	2.674	2.659	2.642	2.635

Tabla 8.6: continuación

presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
1^2T_{1u}	2.678	2.670	2.655	2.638	2.631
$5f^26d(t_{2g})^1 - 1^4E_g$	2.660	2.654	2.641	2.626	2.619
1^2E_g	2.667	2.660	2.646	2.630	2.624
$5f^26d(e_g)^1 - 8^4T_{2g}$	2.724	2.716	2.700	2.681	2.674
$5f^27s^1 - 15^4T_{1g}$	2.693	2.686	2.673	2.655	2.649
$\langle 5f^26d^1 \rangle^a$	2.686	2.679	2.665	2.648	2.641
presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
ΔR_e					
$5f^3 - 1^4T_{2u}^* \rightarrow 5f^3 - 2^4T_{1u}$	-0.001	-0.001	-0.001	0.000	0.000
1^2T_{1u}	-0.005	-0.005	-0.005	-0.004	-0.004
$\rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1 - 1^4E_g$	-0.023	-0.021	-0.019	-0.016	-0.016
1^2E_g	-0.016	-0.015	-0.014	-0.012	-0.011
$\rightarrow 5f^26d(e_g)^1 - 8^4T_{2g}$	0.041	0.041	0.040	0.039	0.039
$\rightarrow 5f^27s^1 - 15^4T_{1g}$	0.010	0.011	0.013	0.013	0.014
$\rightarrow \langle 5f^26d^1 \rangle^a$	0.003	0.004	0.005	0.006	0.006
$5f^26d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$	0.064	0.062	0.059	0.055	0.055
presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
$\bar{\nu}_{a_{1g}}$					
$5f^3 - 1^4T_{2u}^*$	310	315	327	339	345
2^4T_{1u}	311	316	327	340	345
1^2T_{1u}	309	315	326	338	343
$5f^26d(t_{2g})^1 - 1^4E_g$	327	332	340	350	353
1^2E_g	315	321	331	343	348
$5f^26d(e_g)^1 - 8^4T_{2g}$	309	315	327	341	346
$5f^27s^1 - 15^4T_{1g}$	281	292	295	312	317
presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
T_e					
$5f^3 - 1^4T_{2u}^* \rightarrow 5f^3 - 2^4T_{1u}$	6320	6322	6328	6336	6339
1^2T_{1u}	6214	6100	6055	6002	5980
$\rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1 - 1^4E_g$	17242	17134	16937	16715	16629
1^2E_g	18013	17944	17818	17669	17608
$\rightarrow 5f^26d(e_g)^1 - 8^4T_{2g}$	44378	45039	45660	46406	46716
$\rightarrow 5f^27s^1 - 15^4T_{1g}$	55394	55746	56523	57368	57725
$\rightarrow \langle 5f^26d^1 \rangle^a$	28240	28296	28426	28591	28664
$5f^26d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$	27496	27905	28723	29691	30087

Con estos resultados calculamos la variación de las energías de transición con la presión, que como ya se puede ver en las tablas (8.5) y (8.6), es negativa para las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$, positiva para las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ y casi despreciable

para las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^3$. Además, en este sistema también estudiamos los estados de la configuración $5f^27s^1$ y vemos que la distancia de equilibrio es mayor que la de la configuración $5f^3$, pero menor que la correspondiente a la configuración $5f^26d(e_g)^1$, por tanto, según la ecuación (8.7), la transición $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$ va a desplazarse a energías superiores con la presión.

Calculamos a continuación la variación de cada transición con la presión, al igual que hicimos en el caso del Ce^{3+} , como la diferencia entre el valor de la transición a una presión determinada, menos el valor de la misma transición a presión atmosférica. El resultado se muestra en la tabla (8.7), donde observamos claramente como las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^3$ son poco sensibles a la presión: la distancia de equilibrio U - Cl en la transición $5f^3(1^4T_{2u}) \rightarrow 5f^3(2^4T_{1u})$ se mantiene prácticamente constante, ya que un valor de 0.001 Å es despreciable. Por ello, la variación de la energía de dicha transición con la presión es mínima en comparación con la variación que sufren otras transiciones. Sin embargo, la distancia de equilibrio en la transición $5f^3(1^4T_{2u}) \rightarrow 5f^3(1^2T_{1u})$ sufre un cambio ligeramente mayor y la transición se desplaza a valores más bajos, pero de nuevo, este cambio es mínimo.

presión	1 bar	4.5 kbar	13.2 kbar	22.5 kbar	26 kbar
	$\Delta T_e(P_i) - \Delta T_e(P_{1\text{bar}})$				
$5f^3 - 1^4T_{2u}^* \rightarrow 5f^3 - 2^4T_{1u}$	0	2	8	16	19
1^2T_{1u}	0	-24	-69	-122	-144
$\rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1 - 1^4E_g$	0	-108	-305	-527	-613
1^2E_g	0	-69	-195	-344	-405
$\rightarrow 5f^26d(e_g)^1 - 8^4T_{2g}$	0	301	922	1668	1978
$\rightarrow 5f^27s^1 - 15^4T_{1g}$	0	352	1129	1974	2331
$\rightarrow \langle 5f^26d^1 \rangle^a$	0	56	186	351	424
$5f^26d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$	0	409	1227	2195	2591

Tabla 8.7: Variación de las transiciones verticales con la presión. Valores en cm^{-1} .
^aBaricentro. *Estado fundamental. Cálculos MS-CASPT2.

En el caso de las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$, tanto aquellas en las que la multiplicidad de los estados $5f^26d(t_{2g})^1$ es cuartete como aquellas en que es doblete, la distancia de equilibrio se acorta notablemente y el valor de la transición se desplaza hacia el rojo. Sin embargo, las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ y $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$ se desplazan hacia el azul debido a que la distancia de equilibrio aumenta con la transición.

En la tabla (8.8) se muestran los valores de estas pendientes para cada transición, donde podemos ver que la transición que se ve más afectada, es decir, la que presenta mayor pendiente, es la $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$, al contrario de lo que cabría esperar de la ecuación (8.5) ya que la magnitud del desplazamiento en la longitud de enlace, $|\Delta R_e|$, es menor en esta transición (entre 0.010 y 0.014 Å) que en la transición $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ (entre 0.039 y 0.041 Å). Pero hay que tener en cuenta que el orbital $7s$ es bastante más difuso que el orbital $6d(e_g)$, por lo que la densidad de carga en estos estados se encuentra más deslocalizada y va a verse más afectada por cambios en el entorno cristalino cuando ejerzamos presión. Esto hace que la variación en la transición sea más marcada. Es decir, en el caso de las

Transición	Pendiente
$5f^3 - 1^4T_{1u} \rightarrow 5f^3 - 2^4T_{1u}$	0.75
$\rightarrow 5f^3 - 1^2T_{1u}$	-5.51
$\rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1 - 1^4E_g$	-23.48
$\rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1 - 1^2E_g$	-15.48
$\rightarrow 5f^26d(e_g)^1 - 8^4T_{2g}$	76.00
$\rightarrow 5f^27s^1 - 15^4T_{1g}$	89.76
$\rightarrow \langle 5f^26d^1 \rangle^*$	16.32
$5f^26d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$	99.48

Tabla 8.8: Pendientes de las transiciones $f \rightarrow f$, $f \rightarrow d(t_{2g})$, $f \rightarrow d(e_g)$, $f \rightarrow s$ y $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ con la presión en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. *Baricentro. Valores en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$.

transiciones $5f \rightarrow 7s$, no sólo hay que tener en cuenta el modelo propuesto en la ecuación (8.7), sino que además hay que tener en cuenta otros factores.

La representación gráfica de la variación de estas transiciones con la presión se muestra en la figura (8.3), donde se ven claramente los signos de las pendientes.

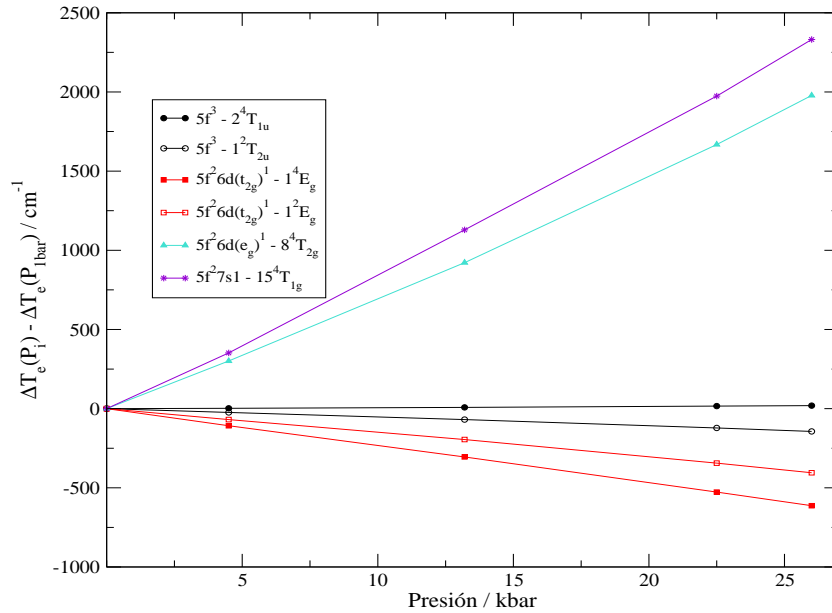


Figura 8.3: Efecto de la presión en las transiciones de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Líneas negras: transiciones $5f^3(1^4T_{2u}) \rightarrow 5f^3(2^4T_{1u})$ y $5f^3(1^4T_{2u}) \rightarrow 5f^3(1^2T_{2u})$. Líneas rojas: transiciones $5f^3(1^4T_{2u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1(1^4E_g)$ y $5f^3(1^4T_{2u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1(1^2E_g)$. Línea azul: transición $5f^3(1^4T_{2u}) \rightarrow 5f^26d(e_g)^1(8^4T_{2g})$. Línea morada: transición $5f^3(1^4T_{2u}) \rightarrow 5f^27s^1(15^4T_{1g})$. Cálculos MS-CASPT2.

Por último, hemos realizado cálculos de interacción de configuraciones multirreferenciales incluyendo el acoplamiento espín-órbita, utilizando el hamiltoniano *spin-free-state-shifted*-Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP (ecuación 3.38). De este modo podemos estudiar los efectos de la presión en la espectroscopia del uranio desde un punto de vista

cuantitativo. Los resultados obtenidos en este nivel de cálculo son los mismos que en los cálculos independientes del espín, pero ahora podemos hacer una asignación espectroscópica detallada. Estos cálculos han sido llevados a cabo sólomente para tres valores de presión: 1 bar, 13.2 kbar y 26 kbar, suficientes para poder representar las variaciones producidas en las energías de transición. En la tabla (8.9), se muestran estos resultados espín-órbita, pero únicamente para transiciones a estados seleccionados en las que podemos observar el efecto de la presión. Hemos elegido estos estados, $1\Gamma_{8g}$, $62\Gamma_{7g}$ y $129\Gamma_{8g}$, porque presentan un carácter muy marcado de estados independientes del espín correspondientes a las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$ respectivamente, de manera que podemos observar claramente los distintos desplazamientos de las transiciones con la presión. Los cálculos espín-órbita dan lugar a una cantidad muy elevada de estados de los cuales muchos presentan mezclas importantes entre estados independientes del espín pertenecientes a distintas configuraciones, lo que hace que no sea sencillo observar el efecto de la presión. Las tablas de resultados en las que se muestran todos los niveles calculados han sido colocadas, por su extensión, en el material suplementario, y son las tablas (A.2) y (A.4).

Tabla 8.9: Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ para diferentes valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . *Estado fundamental. Cálculos SO-CI.

	const.red, a	10.7396	10.5463	10.3530
	$-\Delta V/V$	0	0.0530	0.1042
	presión	1 bar	13.2 kbar	26 kbar
<hr/>				
		R_e		
$5f^3 - 1\Gamma_{8u}^*$		2.686	2.662	2.638
$- 1\Gamma_{7u}$		2.684	2.661	2.637
$5f^26d(t_{2g})^1 - 1\Gamma_{8g}$		2.666	2.646	2.623
$5f^26d(e_g)^1 - 62\Gamma_{7g}$		2.727	2.703	2.680
$5f^27s^1 - 129\Gamma_{8g}$		2.712	2.686	2.659
	presión	1 bar	13.2 kbar	26 kbar
<hr/>				
		ΔR_e		
$5f^3 - 1\Gamma_{8u}^* \rightarrow 5f^3 - 1\Gamma_{7u}$		-0.002	-0.001	-0.001
$\rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1 - 1\Gamma_{8g}$		-0.020	-0.016	-0.015
$\rightarrow 5f^26d(e_g)^1 - 62\Gamma_{7g}$		0.041	0.041	0.042
$\rightarrow 5f^27s^1 - 129\Gamma_{8g}$		0.026	0.024	0.021
	presión	1 bar	13.2 kbar	26 kbar
<hr/>				
		$\bar{\nu}_{a1g}$		
$5f^3 - 1\Gamma_{8u}^*$		311	327	346
$- 1\Gamma_{7u}$		311	327	345
$5f^26d(t_{2g})^1 - 1\Gamma_{8g}$		314	330	348
$5f^26d(e_g)^1 - 62\Gamma_{7g}$		334	343	354
$5f^27s^1 - 129\Gamma_{8g}$		304	316	336

Tabla 8.9: continuación

presión	1 bar	13.2 kbar	26 kbar
T_e			
$5f^3 - 1 \Gamma_{8u}^* \rightarrow 5f^3 - 1 \Gamma_{7u}$	4133	4115	4093
$\rightarrow 5f^2 6d(t_{2g})^1 - 1 \Gamma_{8g}$	16905	16647	16356
$\rightarrow 5f^2 6d(e_g)^1 - 62 \Gamma_{7g}$	59680	60574	61412
$\rightarrow 5f^2 7s^1 - 129 \Gamma_{8g}$	61554	62524	63506
presión	1 bar	13.2 kbar	26 kbar
$\Delta T_e(P_i) - \Delta T_e(P_{1\text{bar}})$			
$5f^3 - 1 \Gamma_{8u}^* \rightarrow 5f^3 - 1 \Gamma_{7u}$	0	-18	-40
$\rightarrow 5f^2 6d(t_{2g})^1 - 1 \Gamma_{8g}$	0	-258	-549
$\rightarrow 5f^2 6d(e_g)^1 - 62 \Gamma_{7g}$	0	894	1732
$\rightarrow 5f^2 7s^1 - 129 \Gamma_{8g}$	0	970	1952

Como ya hemos mencionado, el resultado cualitativo encontrado en este cálculo es análogo al encontrado en el cálculo independiente del espín, como era esperado, puesto que el acoplamiento espín-órbita no afecta de manera notable a las distancias de equilibrio ni frecuencias vibracionales. Por tanto, las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^3$ varían muy poco con la presión, las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d(t_{2g})^1$ bajan en energía y las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d(e_g)^1$ y $5f^3 \rightarrow 5f^2 7s^1$ suben en energía. En la tabla (8.10) se muestran los valores de las pendientes para cada transición.

Transición	Pendiente
$5f^3 - 1\Gamma_{8u} \rightarrow 5f^3 - 1\Gamma_{7u}$	-1.54
$\rightarrow 5f^2 6d(t_{2g})^1 - 1\Gamma_{8g}$	-21.11
$\rightarrow 5f^2 6d(e_g)^1 - 62\Gamma_{7g}$	66.62
$\rightarrow 5f^2 7s^1 - 129\Gamma_{8g}$	75.07

Tabla 8.10: Pendientes de las distintas transiciones con la presión en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Valores en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$. Cálculos SO-CI.

Podemos observar que el valor absoluto de las pendientes es distinto al incluir el acoplamiento espín-órbita, y que es menor en todos los casos. De todos modos, esta variación es bastante pequeña, teniendo en cuenta que los distintos estados $5f^2 6d(t_{2g})^1$, $5f^2 6d(e_g)^1$ y $5f^2 7s^1$ sufren un acoplamiento espín-órbita notable, ya que están muy cerca en energía entre ellos, lo que hace difícil asignar transiciones claramente como $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d(e_g)^1$ o $5f^3 \rightarrow 5f^2 7s^1$, de manera que, excepto los niveles $5f^2 6d(t_{2g})^1$ más bajos, el resto de niveles está formado por una mezcla importante de niveles independientes del espín pertenecientes a distintas configuraciones, lo que hace que se produzcan variaciones en los valores numéricos de las pendientes con respecto al cálculo sin acoplamiento espín-órbita.

En la figura (8.4) se muestra la representación gráfica de la variación con la presión de las transiciones seleccionadas.

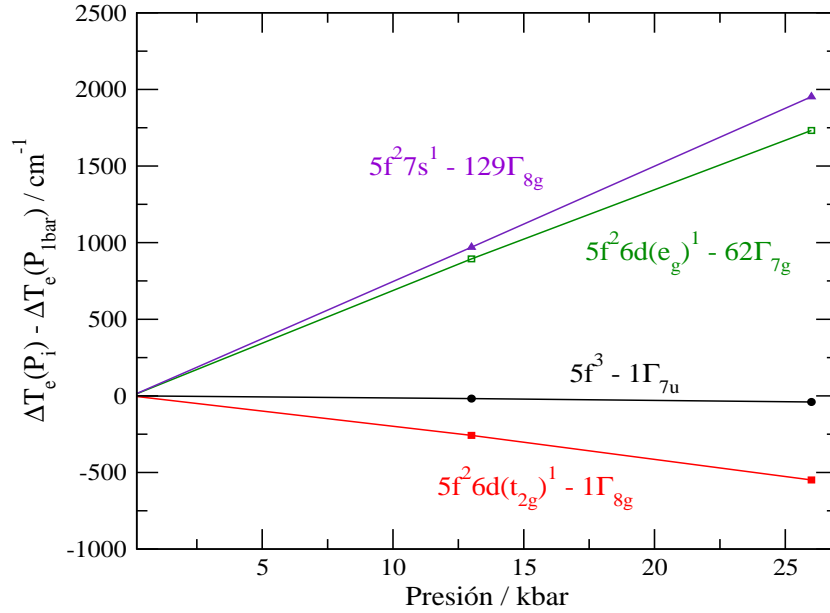


Figura 8.4: Efecto de la presión hidrostática en las transiciones $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^3(1\Gamma_{7u})$ (línea negra), $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1(1\Gamma_{8g})$ (línea roja), $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^26d(e_g)^1(62\Gamma_{7g})$ (línea azul) y $5f^3(1\Gamma_{8u}) \rightarrow 5f^27s^1(129\Gamma_{8g})$ (línea morada). Cálculos SO-CI.

8.4.1. Efecto de la presión en el espectro de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$

En este apartado vamos a estudiar el efecto de las altas presiones en la banda de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ y para ello vamos a realizar una simulación de este espectro de absorción a las presiones $P = 13.6$ kbar y $P = 26$ kbar, del mismo modo en que lo hicimos en la simulación del espectro a presión ambiental, en el capítulo 7. En la tabla (8.11) mostramos las constantes espectroscópicas y las fuerzas de oscilador de los 24 primeros orígenes del espectro.

Tabla 8.11: Constantes espectroscópicas y fuerzas de oscilador para los primeros 24 orígenes del espectro de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ a presiones $P = 13.2$ kbar y $P = 26$ kbar. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales y transiciones mínimo a mínimo con respecto al estado fundamental $5f^3 - \Gamma_{8u}$ en cm^{-1} . Cálculos SO-CI.

Estado	Origen electrónico	P = 13.2 kbar				P = 26 kbar			
		$f \times 10^3$	R_e	ω_{a1g}	T_e	$f \times 10^3$	R_e	ω_{a1g}	T_e
1 Γ_{8g}	1	3.46	2.646	330	16647	3.87	2.623	348	16356
1 Γ_{7g}	2	0.79	2.645	333	16829	0.77	2.623	349	16550

Tabla 8.11: continuación

Estado	Origen electrónico	P = 13.2 kbar				P = 26 kbar			
		$f \times 10^3$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	$f \times 10^3$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
2 Γ_{8g}	3	1.66	2.646	333	16985	1.86	2.623	350	16713
1 Γ_{6g}	4	0.18	2.646	333	17049	0.19	2.624	350	16790
2 Γ_{6g}	5	4.31	2.646	331	17946	4.51	2.623	348	17671
3 Γ_{8g}	6	12.95	2.646	332	18028	12.70	2.623	351	17745
4 Γ_{8g}	7	14.25	2.647	332	18484	10.89	2.624	349	18233
2 Γ_{7g}	8	0.33	2.643	333	18773	0.25	2.621	350	18451
5 Γ_{8g}	9	1.93	2.646	333	18934	5.55	2.624	350	18672
6 Γ_{8g}	10	5.34	2.645	334	19663	5.17	2.623	353	19370
3 Γ_{7g}	11	1.69	2.647	334	19695	1.68	2.624	352	19453
3 Γ_{6g}	12	1.49	2.645	334	20089	1.61	2.622	353	19784
4 Γ_{7g}	13	0.00	2.644	333	21172	0.00	2.622	349	20875
7 Γ_{8g}	14	1.31	2.644	331	21461	1.41	2.622	349	21158
4 Γ_{6g}	15	0.03	2.644	332	21579	0.02	2.622	347	21278
5 Γ_{7g}	16	1.52	2.643	336	21822	1.75	2.621	354	21517
8 Γ_{8g}	17	19.88	2.644	332	22026	22.41	2.622	349	21754
5 Γ_{6g}	18	3.68	2.646	331	22076	3.51	2.623	344	21765
9 Γ_{8g}	19	2.11	2.644	337	22115	0.04	2.622	357	21834
10 Γ_{8g}	20	7.29	2.644	339	22455	6.09	2.622	360	22170
6 Γ_{6g}	21	0.21	2.646	335	22739	0.33	2.623	355	22455
6 Γ_{7g}	22	7.13	2.648	330	22743	6.10	2.625	343	22477
11 Γ_{8g}	23	4.89	2.645	329	23048	0.07	2.622	347	22741
12 Γ_{8g}	24	1.43	2.644	334	23060	8.43	2.622	353	22759

En la figura (8.5) representamos los espectros obtenidos teóricamente a presión atmosférica y a altas presiones. Los espectros a presión fueron obtenidos aceptando las mismas hipótesis que utilizamos para obtener el espectro a presión atmosférica.

En esta figura (8.5) podemos observar el desplazamiento a energías menores del espectro de absorción con la presión, que como hemos mostrado, se produce por el acortamiento de la distancia de equilibrio en la transición $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$. En cuanto a la forma general del espectro, vemos que la presión no produce cambios: observamos las cuatro bandas con la misma relación de intensidades entre ellas. Pero sí podemos ver pequeños cambios en algunas bandas: entre 18500 y 19100 cm^{-1} aproximadamente, en el espectro a presión atmosférica aparecen el séptimo y el octavo origen electrónico, éste último solapado con el primer fonón del séptimo origen, que, al aplicar presión, observamos que bajan en intensidad. Igualmente, en el rango entre 22000 y 24000 cm^{-1} , las bandas cambian ligeramente con la presión. Por ejemplo, alrededor de 22000 cm^{-1} , a presión atmosférica aparecen los orígenes 14 y 16, como bandas muy poco intensas, que se van a solapar con la presión. Alrededor de 22500 cm^{-1} aparecen los orígenes del 17 al 20, correspondiendo los dos picos más intensos a los orígenes 17 y 18, que están solapados, y a su primer fonón, respectivamente. Estos dos picos aumentan su intensidad con la presión, y se produce una

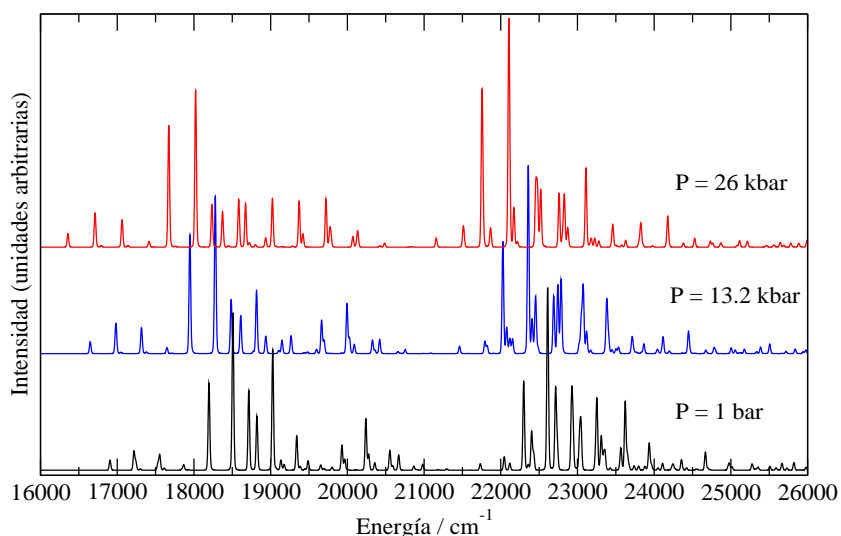


Figura 8.5: Espectro de absorción de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ a distintas presiones. Línea negra: $P = 1\text{ bar}$; línea azul: $P = 13.2\text{ kbar}$ y línea roja: $P = 26\text{ kbar}$.

reorganización de las bandas menos intensas. Pero, en general, podemos decir que el resultado de aplicar presión no modifica notablemente las bandas de absorción y las desplaza a energías menores.

8.5. Comparación entre $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$

En esta última parte de este capítulo vamos a comparar los efectos de la presión en los dos sistemas estudiados. En la tabla (8.12) mostramos los valores de las pendientes para ambos sistemas, donde obtenemos el mismo resultado, que podemos suponer como general: aquellas transiciones en las que la distancia de equilibrio se acorta sufren un desplazamiento hacia energías más bajas con la presión, y aquellas en las que esta distancia se alarga, sufren un desplazamiento hacia energías más altas. Las transiciones en las que la distancia de equilibrio no varía, se mantienen constantes con la presión.

Transición	Pendiente	
	Ce^{3+}	U^{3+}
$f^n \rightarrow f^n$	1.76	0.75
$f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$	-50.84	-23.48
$f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$	38.56	76.00
$f^n \rightarrow \langle f^{n-1}d^1 \rangle^*$	-15.10	16.32

Tabla 8.12: Comparación de las pendientes de las transiciones con la presión en Ce^{3+} y U^{3+} . *Baricentro. Valores en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Al comparar Ce^{3+} y U^{3+} vemos que la diferencia está en los valores de las pendientes de estas transiciones con la presión. En la figura (8.6), donde representamos las transiciones $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ y $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ para los dos sistemas, podemos verlo gráficamente. En esta figura (8.6) podemos observar cómo la pendiente de la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ en el cerio es mayor que en el uranio, sin embargo, en el caso de la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ ocurre lo contrario, es mayor la pendiente en el uranio que en el cerio. Este efecto es debido a que la pendiente de la transición es proporcional al desplazamiento que sufre la longitud de enlace con dicha transición, $|\Delta R_e|$. Así, en el caso del Ce^{3+} , vemos que este desplazamiento es mayor en el caso de la transición $f^1 \rightarrow d(t_{2g})^1$ (entre 0.036 y 0.042 Å) que para la transición $f^1 \rightarrow d(e_g)^1$ (entre 0.016 y 0.018 Å), por ello la pendiente es mayor. Sin embargo, cuando estudiamos el U^{3+} vemos que ocurre justo lo contrario, y el desplazamiento de la longitud de enlace en la transición $f^3 \rightarrow f^2d(e_g)^1$ es mayor (entre 0.033 y 0.036 Å) que en la transición $f^3 \rightarrow f^2d(t_{2g})^1$ (entre 0.016 y 0.020 Å), haciendo que la pendiente de esta transición con la presión también sea mayor.

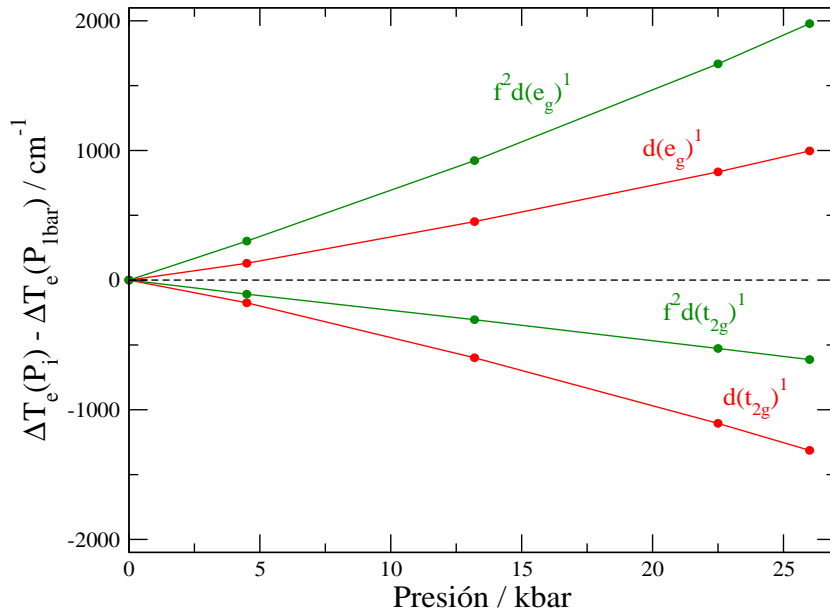


Figura 8.6: Pendientes de las transiciones $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ y $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ en Ce^{3+} (líneas rojas) y en U^{3+} (líneas verdes).

8.6. Conclusiones

En este apartado hemos estudiado los efectos que produce la presión en la estructura y espectroscopia de Ce^{3+} y U^{3+} dopados en la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.

Desde el punto de vista estructural, observamos que las distancias de enlace disminuyen al aumentar la presión, pero se mantiene el patrón de distancias de equilibrio encontrado sistemáticamente en los cálculos *ab initio* en estos sistemas: $R_e[f^{n-1}d(t_{2g})^1] < R_e[f^n] < R_e[f^{n-1}d(e_g)^1]$. Además, en el caso de U^{3+} hemos estudiado los estados f^2s^1 , que se encuentran a distancias de equilibrio cercanas a las correspondientes a estados $f^{n-1}d(e_g)^1$, es decir, también mayores que las distancias de equilibrio de los estados f^n .

En cuanto a las transiciones, hemos comprobado que el signo del desplazamiento de éstas al variar la presión es el mismo que el de la variación de las longitudes de enlace con la transición:

$$\text{signo } \frac{d\Delta E(i \rightarrow f)}{dP} = \text{signo } \Delta R_e(i \rightarrow f) \quad (8.8)$$

de modo que el efecto de la presión en las transiciones $f^n \rightarrow f^n$ es despreciable, porque la distancia de equilibrio apenas varía en dichas transiciones. Las transiciones $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ se desplazan a energías menores porque el signo del desplazamiento de la longitud de enlace con la transición es negativo, y las transiciones $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ y $f^n \rightarrow f^{n-1}s^1$ se desplazan a energías mayores porque el signo es positivo. Por otro lado, observamos que en el caso del uranio, la transición que se ve más afectada es la transición $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$, al contrario de lo que cabría esperar ya que la magnitud del desplazamiento de la longitud de enlace es mayor en la transición $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$, pero hay que tener en cuenta que el orbital $7s$ tiene un carácter difuso mayor que el resto y, por tanto, la densidad electrónica es más susceptible de verse perturbada por cambios en el entorno cristalino y por ello es esta transición la que sufre mayor cambio con la presión.

En el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ hemos estudiado el efecto de la presión incluyendo el acoplamiento espín-órbita, y cuyo resultado es análogo al encontrado en el cálculo independiente del espín, ya que la variación que produce el acoplamiento espín-órbita en las distancias de equilibrio y las frecuencias vibracionales, es muy pequeña. Hemos realizado una simulación de la banda de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ a distintas presiones y la hemos comparado con la obtenida a presión ambiental en el capítulo 7, que fue utilizada para hacer una asignación detallada del espectro experimental. El resultado de la simulación muestra que las bandas se desplazan a energías menores, debido al acortamiento del enlace con la transición, pero la forma general del espectro se conserva: observamos las cuatro bandas con la misma relación de intensidades, aunque existen pequeños cambios en determinadas bandas.

Al comparar los resultados de Ce^{3+} con los de U^{3+} observamos que la pendiente de la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ es mayor en el cerio que en el uranio, pero la pendiente de la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ es mayor en el uranio que en el cerio. Esto es así debido a que la pendiente es proporcional a la magnitud del desplazamiento de la longitud de enlace con la transición, $|\Delta R_e|$, siendo mayor en la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ en el caso del cerio y mayor en la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ en el caso del uranio.

El efecto que provoca la presión en las transiciones abre la puerta a la detección experimental del acortamiento del enlace producido en la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ mediante medidas de absorción a altas presiones. Los resultados obtenidos en este trabajo proponen a los experimentos espectroscópicos bajo presión como una alternativa relativamente sencilla a las técnicas EXAFS, extremadamente complicadas en el estudio de estados excitados, que apoyaría, en el caso de obtener el esperado desplazamiento a energías menores de esta transición, el resultado obtenido en los cálculos *ab initio*. Existen medidas bajo presión de lantánidos en distintos materiales en los que se observa este desplazamiento de la transición $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$,^{170,172,176} pero no hay constancia de medidas en los sistemas estudiados en este capítulo.

Capítulo 9

Análisis quimicocuántico de la formación de excitones localizados en impurezas de actínidos en sólidos

9.1. Introducción

En capítulos anteriores hemos estudiado las transiciones $f \rightarrow f$, $f \rightarrow d$ y $f \rightarrow s$ de impurezas de varios iones lantánidos y un ión actínido en cristales, ya que estas transiciones dan lugar a propiedades luminiscentes muy interesantes.

Además de estas transiciones, existen procesos denominados de “luminiscencia anómala”, que son bandas de emisión muy desplazadas hacia el rojo. Estas bandas fueron observadas por McClure y colaboradores⁶ en el sistema $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$ y las asignaron como emisiones desde estados denominados *excitones localizados*, estados que consisten, según la definición de estos autores, en un par electrón-hueco, en el cual el hueco se encuentra localizado en la impureza y el electrón en zonas próximas a la red, de manera que, en este sistema, el hueco se encuentra en la impureza Yb^{2+} y el electrón está deslocalizado en los doce átomos vecinos de Sr^{2+} , más allá del *cluster* $(\text{YbF}_8)^{6-}$. Esta deslocalización de carga permite a los ligandos F^- acercarse más a la impureza dando lugar a unas distancias de enlace Yb-F cercanas a las de un *cluster* $(\text{YbF}_8)^{5-}$. Estos autores estudian la energía de fotoionización para distintas impurezas en cristales iónicos y, al comparar la fotoconductividad con la absorción debida a transiciones localizadas en la impureza, encuentran que, en casos como el sistema $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{2+}$, la ionización se produce en el rango de energías de la absorción $f \rightarrow d$ pero en el sistema $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$ se produce fotoconductividad por debajo de la energía de absorción. Al estudiar la emisión, encuentran que la banda está desplazada a energías muy bajas, por lo que esta banda de emisión se asigna a la radiación emitida desde un excitón localizado que se encuentra a energías más bajas que los estados $f^{n-1}d^1$.

Estos estados han sido observados en diversos materiales dopados con elementos pesados, influyendo notablemente en sus propiedades espectroscópicas,¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ pero su descripción no va más allá de la propuesta por McClure como un par electrón-hueco y no hay en la literatura una caracterización detallada de la estructura electrónica ni modelos

simples que predigan la existencia de estos excitones localizados. La primera caracterización a nivel *ab initio* de estos estados ha sido realizada recientemente mediante el estudio del sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$.¹⁸⁰ El estudio teórico de este sistema ha mostrado la existencia de estados correspondientes a la configuración $5f^{17}s^1$ a energías más bajas que las de los estados $5f^{16}d(e_g)^1$ y a distancias de equilibrio notablemente más cortas, cercanas a la distancia de equilibrio que correspondería a un *cluster* formado por un ión U^{5+} . Estos estados, con energías menores de las esperadas y a distancias de equilibrio muy cortas, denotan la existencia de un excitón localizado y han sido caracterizados, en el sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, como estados $5f^{17}s^1$, donde el orbital $7s$ es muy difuso pero cuya densidad de carga se encuentra localizada en los límites externos del *cluster* $(\text{UF}_6)^{2-}$ y no en la red, como sugiere McClure.

Sin embargo, al estudiar la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopada con impurezas de U^{3+} en esta tesis, hemos encontrado los estados correspondientes a la configuración $5f^{27}s^1$ situados a energías ligeramente superiores a las de los estados $5f^{26}d(e_g)^1$ y con distancias de equilibrio similares a las de estos últimos aunque algo menores. Por tanto, estos estados situados a energías altas y con distancias de enlace cercanas a las de estados $5f^{26}d(e_g)^1$, se corresponden con estados locales del *cluster*, de características similares a los de las configuraciones $5f^{26}d(t_{2g})^1$ y $5f^{26}d(e_g)^1$, en contraposición con los excitones localizados encontrados en el sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. Tenemos, pues, dos tipos de estados bien diferentes aunque de una naturaleza configuracional similar: los excitones localizados y los estados locales. En esta situación se plantea la cuestión de cuales son los factores que determinan que se forme uno u otro de estos estados excitados. El hecho de que en una red de fluoruros aparezcan excitones localizados y no sea así en una red de cloruros, hace pensar que la distancia metal-ligando (más corta en el caso de la red de fluoruros) puede ser un factor determinante para la existencia de excitones localizados. Sin embargo, cálculos en la elpasolita de cloro disminuyendo anormalmente la distancia de equilibrio U-Cl no mostraron la formación de excitones localizados, quizá porque la interacción entre los ligandos a distancias muy cortas es lo suficientemente grande como para introducir nuevos factores en juego que dificultan el análisis. Para evitar esta dificultad, decidimos hacer el cálculo en la elpasolita de flúor: $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{U}^{3+}$, cuyos potenciales modelo de red ha sido necesario generar. Este cálculo, además, podría conectarse con un estudio de presión, debido a que esta red es isoestructural con $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Sería como ejercer una “presión química” en comparación con la presión hidrostática. Los resultados muestran la existencia de estados $5f^{27}s^1$ a energías menores en relación a las encontradas en el cálculo en la elpasolita de cloro, y a distancias bastante más cortas, menores que las obtenidas para los estados $5f^{26}d(t_{2g})^1$, por lo que podríamos pensar que se corresponde con el estado denominado excitón localizado. Pero el estudio de estos estados en U^{3+} , con tres electrones de valencia en la capa $5f$, es complicado debido a la mezcla configuracional existente, y es, por tanto, difícil asignar los distintos estados. Una forma de evitar este problema es estudiar un sistema con un único electrón de valencia: Th^{3+} .

En las siguientes secciones describiremos detalladamente los estudios realizados en U^{3+} y Th^{3+} , tanto en vacío como en red. El nivel de cálculo ha sido SA-CASSCF y sin acoplamiento espín-órbita, puesto que este nivel es suficiente para analizar las interacciones de enlace.

9.2. La configuración $5f^27s^1$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{U}^{3+}$

En este apartado mostramos los cálculos realizados en la elpasolita de flúor dopada con U^{3+} y que vamos a comparar con los resultados obtenidos en la elpasolita de cloro en el capítulo anterior. Además, hemos realizado cálculos de los *clusters* $(\text{UCl}_6)^{3-}$ y $(\text{UF}_6)^{3-}$ en vacío.

Para estudiar el U^{3+} en la elpasolita de flúor, hemos tenido que generar previamente los potenciales modelo de *embedding* de dicha elpasolita. Para ello hemos realizado cálculos autoconsistentes de “ión en la red” (*self-consistent-embedded-ion*, SCEI⁷) en el cristal perfecto, de manera que comenzamos con una representación inicial de la red y hacemos cálculos para cada ión en ella: $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Cs}^+$, $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Na}^+$, $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Y}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{F}^-$. La representación inicial de la red ha sido realizada utilizando los potenciales modelo *ab initio* de la elpasolita de cloro, para los iones Cs^+ , Y^{3+} y Na^+ , y en el caso del F^- hemos elegido el potencial modelo *ab initio* utilizado en la red SrF_2 .

A continuación mostramos los resultados correspondientes a U^{3+} como impureza en ambas elpasolitas:

Estado	$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$			$\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{U}^{3+}$		
	R_e	ν_{a1g}	T_e	R_e	ν_{a1g}	T_e
$5f^3-1^4A_{2u}$	2.769	320	0	2.341	486	0
$5f^26d(t_{2g})^1-1^4A_{2g}$	2.751	321	12015	2.327	492	15165
$5f^26d(e_g)^1-8^4T_{2g}$	2.803	326	39348	2.403	487	51147
$5f^27s^1-14^4T_{1g}$	2.803	304	56041	2.299	442	48942

Tabla 9.1: Constantes espectroscópicas de U^{3+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ y en Cs_2NaYF_6 . Distancias de equilibrio en Å, frecuencias de vibración y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos SA-CASSCF.

En la tabla (9.1) se puede observar que en la elpasolita de flúor, los estados de la configuración $5f^27s^1$ aparecen a energías más bajas que las de los estados $5f^26d(e_g)^1$ y distancias de equilibrio más cortas que el resto de estados, situación análoga a la encontrada en el sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. Es decir, al sustituir el ligando Cl^- por F^- se fomenta la aparición de excitones localizados.

Los cálculos de los *clusters* $(\text{UCl}_6)^{3-}$ y $(\text{UF}_6)^{3-}$ en vacío muestran una mezcla configuracional muy importante, de manera que es bastante complicado asignar los estados. Pero es todavía posible observar que los estados $5f^27s^1$ aparecen a energías bastante bajas en ambos *clusters* y con distancias de equilibrio muy cortas.

Como los resultados obtenidos en U^{3+} presentan dificultades de análisis, hemos llevado a cabo el mismo estudio en el ión Th^{3+} , ya que al tener un único electrón de valencia, desaparece la mezcla configuracional.

9.3. Las configuraciones $7s^1$ y $6d(e_g)^1$ de Th^{3+} en cloruros y fluoruros

Hemos realizado cálculos de Th^{3+} dopado en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ y en Cs_2NaYF_6 , y de los *clusters* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ y $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en vacío. Elegimos este sistema por ser un problema de un único electrón de capa abierta. El estudio de los *clusters* en el vacío nos permitirá estudiar el efecto de la presencia del *embedding*.

En la tabla (9.2) mostramos los resultados de los cálculos en las elpasolitas de cloro y flúor. En esta tabla sólo se muestran, para el caso del conjunto de estados correspondientes a la configuración $5f^1$, los resultados del estado $^2A_{2u}$, ya que los estados $^2T_{1u}$ y $^2T_{2u}$ presentan un comportamiento similar.

Estado	$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Th}^{3+}$			$\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Th}^{3+}$		
	R_e	$\nu_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\nu_{a_{1g}}$	T_e
$6d^1-^2T_{2g}$	2.790	328	0	2.367	505	0
$5f^1-^2A_{2u}$	2.804	326	8219	2.370	486	4328
$6d^1-^2E_g$	2.843	329	25400	2.435	475	32281
$7s^1-^2A_{1g}$	2.826	306	36266	2.334	463	26539

Tabla 9.2: Constantes espectroscópicas de Th^{3+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ y en Cs_2NaYF_6 . Distancias de equilibrio en Å, frecuencias de vibración y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos CASSCF.

Lo primero que observamos es que el estado $6d^1-^2T_{2g}$ es el estado de menor energía, en lugar del estado $5f^1-^2A_{2u}$. En contraste con los iones lantánidos, los orbitales $5f$ de los actínidos están relativamente cerca de los orbitales $6d$, estando más cerca cuanto más ligero es el actínido. Así, en el estado fundamental del Th neutro, el orbital $6d$ está por debajo en energía con respecto al orbital $5f$; al progresar en la serie el orden se invierte y la diferencia de energía en ambos cada vez es mayor. Al estudiar el ión trivalente, tanto como impureza en un cristal o como *cluster* en vacío, vemos como de nuevo la configuración $5f^1$ no es la de menor energía.

Si observamos el estado $7s^1$, podemos ver que en la red de cloruro presenta distancias de equilibrio similares a las del estado $6d(e_g)^1$. Esto indica que la densidad electrónica no se está deslocalizando fuera del *cluster* y tenemos un estado local. Sin embargo, en la red de fluoruro, el estado $7s^1$ aparece a distancias muy cortas y podemos suponer que es un excitón localizado, donde la deslocalización de carga permite a los ligandos acercarse más a la impureza. Es decir, con Th^{3+} obtenemos los mismos resultados que en el estudio de U^{3+} , pero sin los problemas de asignación ya que con un único electrón no existe mezcla configuracional.

En la tabla (9.3) mostramos los resultados correspondientes a los *clusters* en el vacío. Cuando estudiamos los *clusters* sin *embedding*, encontramos que tanto el estado $7s^1$ como el estado $6d(e_g)^1$ parecen ser del tipo excitón localizado, ya que sus distancias de equilibrio son muy cortas, lo que indica una deslocalización de carga importante. Además, en el *cluster* de cloruros, el estado $6d(e_g)^1$ presenta una curva de potencial con dos mínimos locales, uno a distancias cortas (menores que la del estado $6d(t_{2g})^1$) que correspondería también a un excitón, y otro a distancias mayores que correspondería a un estado $6d(e_g)^1$

Estado	$(\text{ThCl}_6)^{3-} \text{ in vacuo}$			$(\text{ThF}_6)^{3-} \text{ in vacuo}$		
	R_e	$\nu_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\nu_{a_{1g}}$	T_e
$6d^1 - ^2T_{2g}$	2.988	210	0	2.496	340	19291
$7s^1 - ^2A_{1g}$	2.826	265	1646	2.306	455	0
$5f^1 - ^2A_{2u}$	3.019	204	6187	2.507	332	23654
$6d^1 - ^2E_g(\text{excit})$	2.833	259	9261	2.325	443	25354
$6d^1 - ^2E_g(\text{local})$	3.099	262	16963			

Tabla 9.3: Constantes espectroscópicas de los *clusters* en vacío. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias de vibración y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos CASSCF.

habitual, localizado en el *cluster*. Es decir, además del excitón formado por el estado $7s^1$, como esperábamos, vemos que también el estado $6d(e_g)^1$ da lugar a este tipo de estados. Este resultado se representa en la figura (9.1).

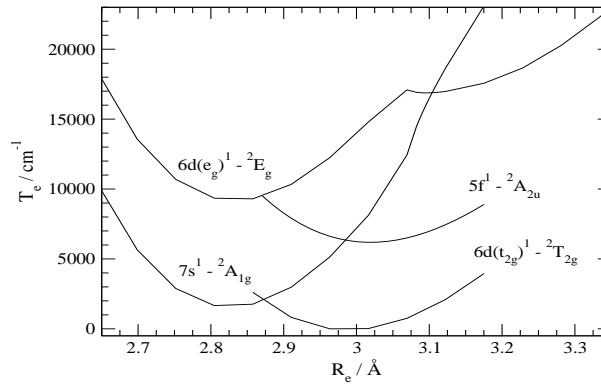


Figura 9.1: Superficie de energía potencial del *cluster* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ en vacío. Cálculo CASSCF.

En la tabla (9.3) también podemos ver el cambio en el orden de los estados al cambiar de ligando, de manera que en el fluoruro tenemos como estado de menor energía, y a distancias muy cortas, al estado $7s^1$. Estos resultados están representados en la figura (9.2).

Un análisis de la función de onda de estos estados muestra que, para el excitón localizado, hay mucha contribución de los ligandos. Sin embargo, la función de onda de los estados locales del *cluster* presenta un carácter $7s$ o $6d(e_g)$ de Th^{3+} más marcado. Además, podemos ver gráficamente esta situación representando los orbitales. En la figura (9.3) se muestra el orbital $7s$ correspondiente al estado $7s^1 - ^2A_{1g}$ en el *cluster* $(\text{ThF}_6)^{3-}$, donde se observa como se extiende por el espacio hacia la zona de los ligandos. Además de la distancia metal-ligando, debemos tener en cuenta otros factores como la presencia de *embedding*, la polarización de los ligandos o la covalencia. Es decir, necesitamos llevar a cabo un estudio más detallado de las interacciones metal-ligando.

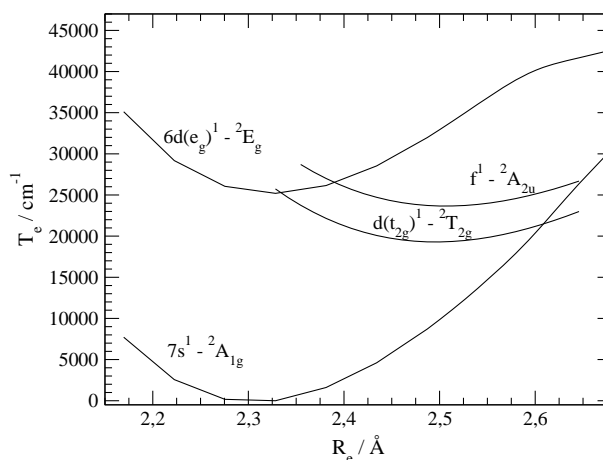


Figura 9.2: Superficie de energía potencial del *cluster* $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en vacío. Cálculo CASSCF.

Un modelo de interacciones simplificado

Para realizar un análisis detallado de las interacciones de enlace, utilizaremos el método CSOV,^{131,132} que consiste en la limitación de la rotación orbital en pasos controlados, en los cuales sólo está permitida la rotación de orbitales específicos. En primer lugar vamos a proponer un modelo sencillo mediante el cual podamos interpretar los resultados obtenidos en el análisis CSOV.

Tenemos una situación en la que los ligandos se van aproximando al metal hasta llegar a una distancia de equilibrio. La interacción electrostática entre la densidad electrónica de los ligandos y la del orbital $7s$ del metal puede representarse mediante la siguiente integral:

$$\langle \varphi_{7s} | \rho_L / |\vec{r} - \vec{R}_L| | \varphi_{7s} \rangle \quad (9.1)$$

Esta integral se puede interpretar como una barrera de potencial electrostático, de manera que, a medida que los ligandos se aproximan al metal, pueden producirse distintas situaciones. Si los ligandos se aproximan lo suficiente como para que domine la densidad de carga $7s$ que está fuera de la barrera, se provocará una deslocalización de carga, de modo que nos encontraremos con estados de tipo excitón localizado. En cambio, si la barrera de ligandos se mantiene a una distancia suficientemente grande, la densidad de carga $7s$ se mantendrá localizada y tendremos los estados habituales del *cluster*.

Dependiendo de lo cerca que situemos a los ligandos, tendremos mínimos en las curvas de potencial más internos. Si la situación de estabilidad se produce a distancias muy cortas y muy cerca de la barrera, parte de la carga se habrá deslocalizado y tendremos una situación de excitón localizado. Los fluoruros son más pequeños que los cloruros y la barrera de ligandos está a distancia corta, por lo que es más probable que se formen excitones y las distancias de equilibrio sean cortas. Pero, a medida que los ligandos se aproximan al metal, también se acercan entre ellos, aumentando su repulsión. Si los ligandos son capaces de disminuir esta repulsión, bien polarizándose o bien transfiriendo carga a orbitales vacíos, podrán acercarse aún más al metal, permitiendo la existencia de estados electrónicos a distancias más cortas pero, al haberse aproximado más la barrera, estos estados podrán tener un mayor carácter de excitón localizado. Es decir, la covalencia y la transferencia de carga es un factor más que hay que considerar en este modelo sencillo que estamos planteando.

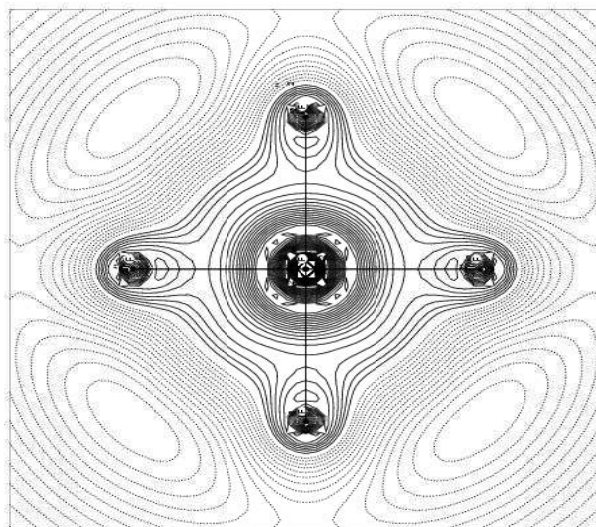


Figura 9.3: Representación del orbital $7s$ en el estado $7s^1 - ^2A_{1g}$ del *cluster* $(\text{ThF}_6)^{3-}$.

Por último, debemos tener en cuenta el *embedding*, el cual se va a comportar como otra barrera electrostática adicional, pero situada a distancias mayores. Su efecto principal va a ser evitar la deslocalización de carga y, por tanto, va a favorecer la formación de estados locales en el *cluster* y a oponerse a la formación de excitones localizados.

Resumiendo, tenemos varios factores que van a determinar la situación y naturaleza de los estados electrónicos. Podemos agrupar estos factores en tres: barrera de potencial electrostático, transferencia de densidad electrónica (mediante transferencia de carga y covalencia), y la barrera adicional que supone el *embedding*. Esto nos va a dar los ingredientes de un modelo sencillo mediante el cual podremos hacer un análisis minucioso de las interacciones de enlace metal-ligando.

9.3.1. Análisis CSOV

Como hemos mencionado anteriormente, se han realizado cálculos de Th^{3+} como impureza en las elpasolitas de cloro y flúor, y además hemos estudiado los *clusters* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ y $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en el vacío. Podemos hacer un análisis general de los resultados utilizando razonamientos basados en el modelo sencillo que hemos descrito más arriba.

Los cálculos de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Th}^{3+}$ dan lugar a estados $6d(e_g)^1$ y $7s^1$ locales, debido a dos factores: por un lado, la densidad electrónica de estos estados está bien contenida en el interior de la barrera de ligandos y, por otro lado, la presencia del *embedding* como barrera adicional, no va a permitir la deslocalización de carga. Ambos factores fomentan la formación de estados locales. En cambio, al estudiar $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ en vacío, tanto el estado $6d(e_g)^1$ como el $7s^1$ muestran carácter de excitón. Esto puede ser debido a que la ausencia de *embedding* permite que la carga se deslocalice cuando los ligandos se acercan más al metal y hay interacción con la barrera, pudiendo tener dos situaciones de estabilidad distintas: una con una mayor deslocalización de carga y distancias menores, y viceversa. Esto hace que haya un doble mínimo en la curva de potencial del estado $6d(e_g)^1$. El hecho de que este doble mínimo no se observe en el estado $7s^1$ puede ser debido a que este orbital es más grande que el $6d(e_g)$ y la barrera está más cerca, así, esta interacción va a favorecer

la deslocalización de carga que ahora no está impedida por la presencia del *embedding*, haciendo que ésta sea la única situación de estabilidad.

El estudio de $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Th}^{3+}$ muestra al $6d(e_g)^1$ como estado local mientras que el $7s^1$ es un excitón. En este caso los ligandos están más cerca que en el caso de la red de cloro, por lo que hay más probabilidad de interaccionar con la barrera. Esta interacción, en el caso del orbital $7s$ cuya barrera es más externa, provoca una deslocalización de la carga que no puede ser “contenida” por el *embedding*. En cambio, el orbital $6d(e_g)$ es más interno que el $7s$ y se mantiene localizado en el *cluster*. Por otro lado, el cálculo de $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en vacío muestra ambos estados como excitones y ni siquiera el estado $6d(e_g)^1$ presenta doble mínimo, lo que indica que la distancia metal-ligando es tan corta que no permite la localización en ningún caso.

Para analizar con más detalle estas interacciones de enlace metal-ligando, utilizaremos el método CSOV.^{131,132} Para este análisis, que hemos limitado a los *clusters* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ y $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en vacío, hemos realizado un total de once pasos CSOV en los cuales calculamos las distancias de equilibrio, R_e , frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\nu_{a_{1g}}$, y transiciones verticales, T_e , correspondientes a los estados $5f^{1-2}A_{2u}$, $6d(t_{2g})^1-^2T_{2g}$, $6d(e_g)^1-^2E_g$ y $7s^1-^2A_{1g}$.

Como paso previo al análisis CSOV, han sido producidos orbitales atómicos adaptados a la simetría para utilizarlos como punto de partida. Estos orbitales los hemos obtenido en cálculos CASSCF de los *clusters* con distancia metal-ligando infinita (1000 unidades atómicas en la práctica). De este modo, los orbitales moleculares producidos son orbitales atómicos adaptados a la simetría, sin mezclas entre las funciones de base del Th y del ligando. En cada paso del análisis se van a mantener ciertos orbitales “congelados”, de modo que no se permita su mezcla, mientras que a otros orbitales les dejaremos rotar junto con los de los ligandos. Empezaremos en una situación en la que dejamos mezclar los orbitales ocupados y virtuales de Th por un lado y los de ligando, también ocupados y virtuales, por otro, pero no permitimos la mezcla entre orbitales de Th y ligando. A este cálculo le denominaremos *iónico*. En pasos sucesivos iremos permitiendo la mezcla de determinados orbitales de Th con los de ligando (ocupados y virtuales).

A continuación describiremos detalladamente cada paso CSOV y los resultados en cada *cluster*. Utilizaremos fundamentalmente las distancias de equilibrio de cada estado y, para su interpretación, nos basaremos en el modelo sencillo que describimos anteriormente. Los orbitales obtenidos en el primer paso (cálculo iónico), servirán como punto de partida para el resto de cálculos. Los resultados de cada paso se encuentran en las tablas (9.4) y (9.5), donde se muestran las distancias de equilibrio de cada estado y su diferencia con respecto a la del estado $5f^1$. En las figuras (9.4) y (9.5) se representan las distancias de equilibrio de cada estado con respecto a la del estado $5f^1$, para cada paso CSOV.

Paso 1. Cálculo iónico: En este primer paso, en el cual separamos los orbitales de Th de los de Cl, no está permitida la transferencia de carga del ligando al metal. Por lo tanto, el único efecto que podremos observar es el producido cuando los ligandos se aproximan y hay interacción con la barrera.

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: En este caso la barrera está lo suficientemente lejos como para permitir que los estados $6d(e_g)^1$ y $7s^1$ sean locales, y no observamos la presencia de excitones localizados.

- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: Las distancias Th-F son más cortas que las distancias Th-Cl, de este modo los ligandos F^- van a provocar que, en este primer paso, el orbital $7s$ sea ya un estado de tipo excitón localizado. Es decir, no es necesaria la transferencia de carga para que esta densidad electrónica se deslocalice; el efecto electrostático que hemos definido como barrera es suficiente. En los pasos sucesivos, en los que se permitirá la transferencia de carga desde los ligandos, se va a potenciar este efecto y no va a haber ningún caso en el que el orbital $7s$ se pueda localizar.

Paso 2. Mezcla virtuales de Th + L: En este cálculo ya se permite transferencia de carga a los orbitales de Th, en este caso a los virtuales. Esto, fundamentalmente, va a ser una polarización de los ligandos que va a permitir un mayor acercamiento de éstos, ya que al polarizarse van a disminuir su repulsión al poder distribuir la carga por el espacio. A partir de este paso, permitiremos siempre la mezcla de los orbitales virtuales de Th y lo omitiremos en el título.

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: Los estados $6d(e_g)^1$ y $7s^1$ presentan una distancia de equilibrio más corta que en el caso iónico, pero podemos ver que la densidad electrónica de estos dos estados está localizada fundamentalmente en el *cluster* y además no hay mucha diferencia con respecto a lo encontrado en el cálculo iónico.
- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: La proximidad de los ligandos junto con la transferencia de carga permitida a los orbitales virtuales de Th, provoca que el orbital $6d(e_g)$ ya presente doble mínimo. Es decir, podemos observar este estado como local o como excitón. El estado $7s^1$ es un excitón, pero además encontramos una segunda situación de estabilidad (en la tabla (9.5), marcada con un asterisco) que podríamos explicar de la siguiente forma: el hecho de permitir la covalencia y transferencia de carga a unos orbitales como los virtuales, como el $7s$ que no está dirigido hacia los ligandos, o como el $5f$, que está muy apantallado, provoca una situación de relativa “inestabilidad” (estabilidad, pero no mucha), de modo que en el estado $6d(e_g)^1$ permitimos ambas situaciones (excitón y local) y en el $7s^1$, que ya era excitón, una segunda situación de estabilidad del mismo tipo. En cuanto permitamos la covalencia del $6d$ (paso 3.d, más abajo), se “estabilizará” la situación porque este orbital está en la dirección de aproximación de los ligandos, y la transferencia y la covalencia están muy favorecidas, estabilizando el excitón.

Paso 3.f. Mezcla $5f$ + L: En este cálculo permitimos la mezcla del orbital $5f$, de modo que cuando calculamos el estado $5f^1$ observamos la covalencia de este orbital, pero cuando calculamos los estados $6d^1$ o $7s^1$, podemos ver transferencia de carga que se produce al orbital $5f$ (además de a los virtuales).

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: El resultado obtenido en este paso es muy similar al obtenido en el paso 2, es decir, los estados presentan su densidad de carga localizada en el *cluster* y a distancias metal-ligando grandes. Esto es debido a que la covalencia del orbital $5f$ es escasa, ya que este orbital es muy interno y está apantallado por la capa cerrada $6s^2 6p^6$. Es un canal que permite la transferencia de carga, pero no es lo suficientemente efectivo como para que los ligandos se acerquen lo suficiente y se formen excitones localizados.
- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: Al igual que en el *cluster* de cloruro, el resultado en este paso es muy similar al obtenido en el paso anterior.

Paso CSOV	Estados electrónicos $(\text{ThCl}_6)^{3-}$							
		$5f^1$	$6d(t_{2g})^1$	$6d(e_g)^1$	$6d_{bar}^1$	$7s^1$	$6d(e_g)_{exc}^1$	$7s_{exc}^1$
1	R_e	3.177	3.166	3.319	3.227	3.430	—	—
	ΔR_e	0	-0.011	0.142	0.050	0.253	—	—
2	R_e	3.119	3.109	3.197	3.144	3.322	—	—
	ΔR_e	0	-0.010	0.078	0.025	0.203	—	—
3.f	R_e	3.107	3.093	3.184	3.129	3.309	—	—
	ΔR_e	0	-0.014	0.077	0.022	0.202	—	—
3.d	R_e	3.049	3.026	3.106	3.058	3.245	2.845	2.741
	ΔR_e	0	-0.023	0.057	0.009	0.196	-0.204	-0.308
3.s	R_e	3.133	3.125	3.220	3.163	3.201	—	—
	ΔR_e	0	-0.008	0.087	0.030	0.068	—	—
3.fd	R_e	3.035	3.009	3.097	3.044	3.234	2.829	2.732
	ΔR_e	0	-0.026	0.062	0.009	0.199	-0.206	-0.303
3.fs	R_e	3.121	3.110	3.209	3.150	—	—	2.964
	ΔR_e	0	-0.011	0.088	0.029	—	—	-0.157
3.ds y 3.fds	R_e	3.061	3.040	3.144	3.082	—	2.886	2.880
	ΔR_e	0	-0.021	0.083	0.021	—	-0.175	-0.181
4 y 5	R_e	3.035	3.012	3.122	3.056	—	2.854	2.847
	ΔR_e	0	-0.023	0.087	0.021	—	-0.181	-0.188

Tabla 9.4: Análisis CSOV de las interacciones metal-ligando en el *cluster* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$. $\Delta R_e = R_e(i) - R_e(5f^1)$. Todos los valores en Å. Cálculos CASSCF.

Paso 3.d. Mezcla $6d + \mathbf{L}$: En este paso estudiamos la covalencia del orbital $6d$ y su efectividad como un canal de entrada de carga procedente de los ligandos.

- **$(\text{ThCl}_6)^{3-}$:** Podemos observar la presencia de doble mínimo tanto para el estado $7s^1$ como para el estado $6d(e_g)^1$. En los mapas de densidad electrónica se puede ver claramente como ésta, a distancias Th-Cl cortas, se deslocaliza fuera del *cluster* y tenemos una situación de tipo excitón. Si observamos la densidad electrónica a la distancia del segundo mínimo, podemos comprobar que esta densidad está localizada en mayor medida dentro del *cluster*. Esto indica que el orbital $6d$ es bastante efectivo para aceptar carga de los ligandos y que éstos disminuyan su repulsión. Comparando este paso con el anterior, podemos concluir que el orbital $7s$ no es tan efectivo, puesto que en ese paso no obtuvimos estados con carga deslocalizada fuera del *cluster*. Esto puede ser debido a que este orbital es esférico y más difuso que los $6d(e_g)$, mientras que éstos están situados en las direcciones de aproximación de los ligandos.

- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: La efectividad del orbital $6d$ como canal de entrada de carga y su covalencia con los ligandos, hace que el estado $6d(e_g)^1$ ya no presente doble mínimo y sea un excitón localizado.

Paso 3.s. Mezcla $7s + \text{L}$: De la misma forma que en los dos pasos anteriores, en este cálculo estudiamos la covalencia del orbital $7s$ y su efectividad como canal de entrada de carga.

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: El orbital $7s$ se ve afectado de manera importante y la distancia de equilibrio del estado $7s^1$ ya es menor que la correspondiente al estado $6d(e_g)^1$. Aun así, todavía no puede considerarse como un excitón localizado.
- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: En este *cluster*, este paso CSOV no presenta grandes diferencias con respecto al anterior. El estado $7s^1$ continúa siendo un excitón y el $6d(e_g)^1$ también presenta doble mínimo.

Paso 3.fd. Mezcla $5f6d + \text{L}$: En este paso podemos ver la covalencia del orbital $5f$ y la transferencia de carga al orbital $6d$ simultáneamente y viceversa. También podemos ver, cuando calculemos el estado $7s^1$, la transferencia de carga a ambos orbitales.

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: Obtenemos un resultado análogo al obtenido en el paso 3.d, porque, como hemos visto, el efecto del orbital $5f$ es poco importante.
- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: En este *cluster* vemos también que el resultado es análogo al del paso 3.d, donde los estados $7s^1$ y $6d(e_g)^1$ son ambos excitones.

Paso 3.fs. Mezcla $5f7s + \text{L}$: Este paso es igual que el anterior, pero con los orbitales $5f$ y $7s$.

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: En este caso, aunque hemos visto que el orbital $5f$ afecta de manera casi inapreciable cuando lo permitimos rotar junto a los virtuales o al orbital $6d$ de Th, sí es determinante cuando está como orbital “activo” junto con el $7s$, de modo que ahora el estado $7s^1$ es de tipo excitón localizado. Esto puede explicarse de la siguiente forma: el orbital $7s$ es más externo y difuso que el $6d$, por tanto el efecto de la barrera se hará patente a distancias Th-Cl más largas. La transferencia de carga al orbital $5f$ es la suficiente como para que los ligandos se acerquen a distancias en las que se pueda deslocalizar la carga del orbital $7s$. El orbital $6d(e_g)$ no se ve afectado porque es más pequeño.
- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: Podemos observar que este paso no ofrece grandes cambios con respecto a los pasos 2, 3.f y 3.s porque el estado $7s^1$ es un excitón en todo momento.

Paso 3.ds. Mezcla $6d7s + \text{L}$: Paso análogo a los dos anteriores, pero con los orbitales $6d$ y $7s$.

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: Encontramos un doble mínimo en el orbital $6d(e_g)$ y un excitón para el $7s$. El efecto de la barrera, potenciado por la transferencia de carga, ya no permite que el estado $7s^1$ sea local, mientras que el $6d(e_g)^1$ sí puede. A partir de este paso, los resultados van a ser similares a los obtenidos aquí.

Paso CSOV		Estados electrónicos $(\text{ThF}_6)^{3-}$						
		$5f^1$	$6d(t_{2g})^1$	$6d(e_g)^1$	$6d_{bar}^1$	$7s_{exc}^1$	$6d(e_g)_{exc}^1$	$7s^{1*}$
1	R_e	2.624	2.622	2.742	2.670	2.441	—	—
	ΔR_e	0	-0.002	0.118	0.046	-0.183	—	—
2	R_e	2.580	2.580	2.716	2.634	2.397	2.217	2.244
	ΔR_e	0	0	0.136	0.054	-0.183	-0.363	-0.336
3.f	R_e	2.569	2.566	2.711	2.624	2.359	2.205	2.235
	ΔR_e	0	-0.003	0.142	0.055	-0.210	-0.364	-0.334
3.d	R_e	2.539	2.530	—	2.468	2.347	2.376	—
	ΔR_e	0	-0.009	—	-0.071	-0.192	-0.163	—
3.s	R_e	2.581	2.584	2.720	2.638	2.359	2.205	2.235
	ΔR_e	0	0.003	0.139	0.057	-0.222	-0.376	-0.346
3.fd	R_e	2.523	2.510	—	2.444	2.320	2.346	—
	ΔR_e	0	-0.013	—	-0.079	-0.203	-0.177	—
3.fs	R_e	2.567	2.566	2.710	2.624	2.376	2.205	2.235
	ΔR_e	0	-0.001	0.143	0.057	-0.191	-0.362	-0.332
3.ds	R_e	2.538	2.532	—	2.470	2.355	2.377	—
	ΔR_e	0	-0.006	—	-0.068	-0.183	-0.161	—
3.fds	R_e	2.522	2.511	—	2.445	2.326	2.346	—
	ΔR_e	0	-0.011	—	-0.077	-0.196	-0.176	—
4 y 5	R_e	2.515	2.506	—	2.440	2.320	2.341	—
	ΔR_e	0	-0.009	—	-0.075	-0.195	-0.174	—

Tabla 9.5: Análisis CSOV de las interacciones metal-ligando en el *cluster* $(\text{ThF}_6)^{3-}$. $\Delta R_e = R_e(i) - R_e(5f^1)$. Todos los valores en Å. Cálculos CASSCF.

- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: Tanto el estado $6d(e_g)^1$ como el $7s^1$ son excitones y ya no se observa doble mínimo en el $6d(e_g)^1$.

Paso 3.fds. Mezcla $5f6d7s + \text{L}$: En este paso permitimos la mezcla de todos los orbitales de valencia: $5f$, $6d$ y $7s$. Los resultados en ambos *clusters* son análogos a los obtenidos en el paso 3.ds ya que el efecto que se produce al incluir el orbital $5f$ es pequeño.

Pasos 4 y 5: En estos pasos permitimos las siguientes mezclas: $6s6p5f6d7s + \text{L}$ y $5d6s6p5f6d7s + \text{L}$. Al último paso lo llamaremos *covalente* puesto que dejamos mezclar libremente todos los orbitales de Th con los de ligando. Los resultados, de nuevo, son análogos a los del paso 3.ds en ambos *clusters*.

En las figuras (9.4) y (9.5) hemos representado, en cada línea horizontal, las distancias de equilibrio de estos estados con respecto a la distancia de equilibrio del estado $5f^1$. Cada línea horizontal representa un paso CSOV.

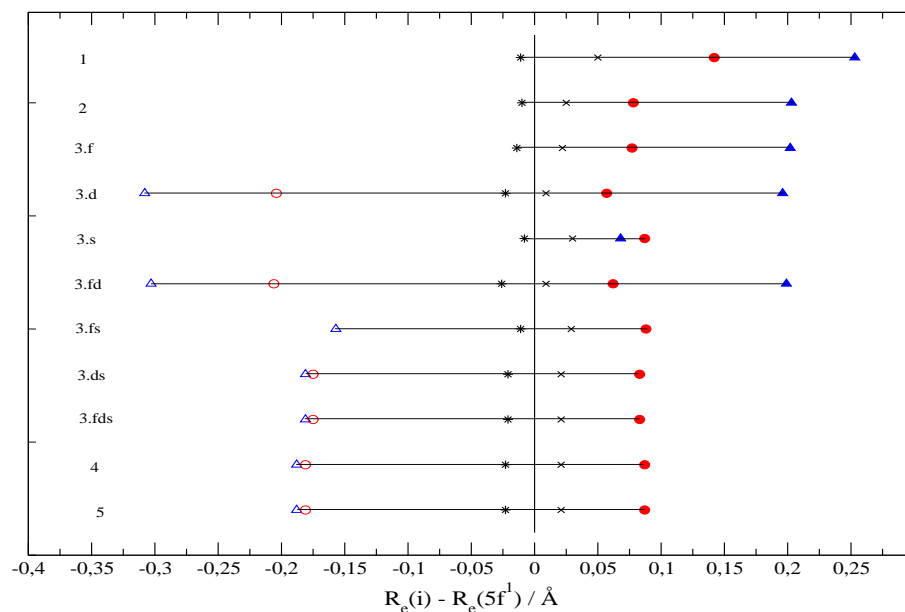


Figura 9.4: Representación de las distancias de equilibrio del *cluster* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ para cada paso CSOV respecto al estado $5f^1$ calculadas como: $R_e(i) - R_e(5f^1)$. Triángulo azul sólido: estado $7s^1$ local; triángulo azul hueco: estado $7s^1$ excitón; círculo rojo sólido: estado $6d(e_g)^1$ local; círculo rojo hueco: estado $6d(e_g)^1$ excitón; cruz: baricentro $6d^1$; estrella: estado $6d(t_{2g})^1$.

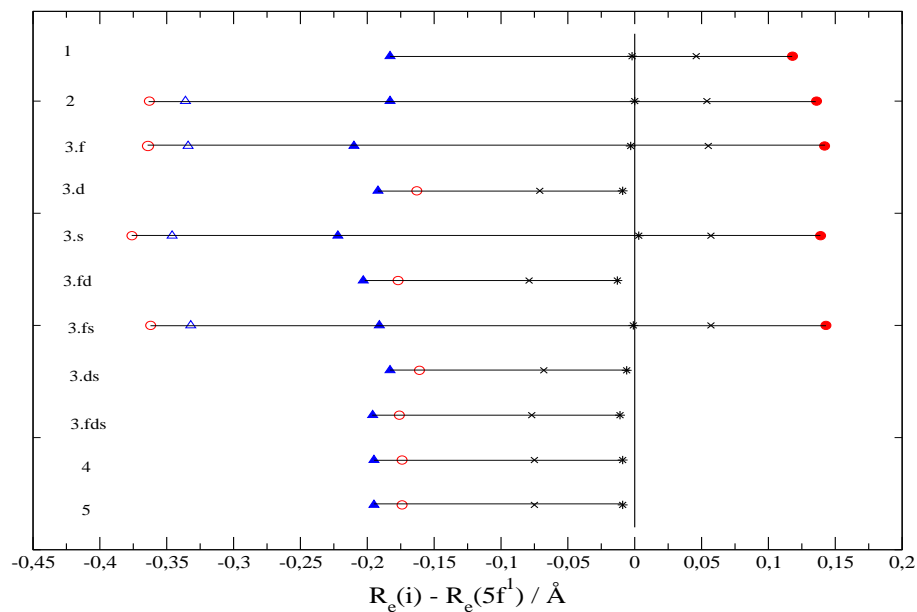


Figura 9.5: Representación de las distancias de equilibrio del *cluster* $(\text{ThF}_6)^{3-}$ para cada paso CSOV respecto al estado $5f^1$ calculadas como: $R_e(i) - R_e(5f^1)$. Triángulo azul sólido y hueco: estados $7s^1$; círculo rojo sólido: estado $6d(e_g)^1$ local; círculo rojo hueco: estado $6d(e_g)^1$ excitón; cruz: baricentro $6d^1$; estrella: estado $6d(t_{2g})^1$.

Por último, si incluimos el *embedding*, éste se comporta como una barrera adicional externa y hace que en la elpasolita de cloro desaparezcan los excitones, pero en la elpasolita de flúor se mantiene el excitón $7s$. Esto es así debido a que la distancia Th-Cl es suficientemente larga como para que se pueda localizar la carga, en cambio, en la elpasolita de flúor las distancias Th-F son lo suficientemente cortas como para que la densidad de carga del orbital $7s$, más externo que el orbital $6d(e_g)$, se deslocalice, incluso a pesar de la presencia del *embedding*.

9.4. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado la presencia en actínidos de estados denominados como *excitones localizados*, formados, según la definición de McClure y colaboradores,⁶ por un par electrón-hueco, en el que el hueco se encuentra situado en la impureza y el electrón cerca de la banda de conducción del cristal, y que se han puesto de manifiesto en el sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ como estados $5f^17s^1$ a distancias de equilibrio U-F muy cortas, cercanas a la distancia correspondiente a un ión U^{5+} . Estos estados han sido caracterizados mediante cálculos *ab initio* como estados $5f^17s^1$ donde el orbital $7s$ es muy difuso, pero la densidad de carga sigue localizada en el *cluster*, en la zona de los ligandos.¹⁸⁰ En cambio, en el estudio de U^{3+} dopado en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ llevado a cabo en el capítulo anterior, los estados electrónicos $5f^27s^1$ presentan distancias U-Cl similares a las correspondientes a estados $5f^26d(e_g)^1$ y a energías algo superiores, lo que indica que son estados locales del *cluster*. Esta situación, y teniendo en cuenta que en la literatura no existe ninguna descripción de estos estados más allá de la propuesta por McClure, excepto el mencionado estudio *ab initio* del sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, ha motivado el análisis detallado de los factores responsables de la aparición de estos excitones localizados en impurezas de actínidos.

Para ello, primero se han realizados cálculos de U^{3+} dopado en la elpasolita de flúor, Cs_2NaYF_6 , y se han comparado con los resultados obtenidos en la elpasolita de cloro en el capítulo anterior, para ver el efecto del cambio de ligando de Cl^- a F^- . A continuación, se han llevado a cabo cálculos de los *clusters* $(\text{UCl}_6)^{3-}$ y $(\text{UF}_6)^{3-}$ en vacío para estudiar el efecto del *embedding*. Los resultados en U^{3+} muestran que al pasar de Cl^- a F^- , es decir, al disminuir la distancia metal-ligando, se favorece la formación de excitones localizados ya que se observa cómo los estados de la configuración $5f^27s^1$ pasan a tener distancias de equilibrio notablemente más cortas y se sitúan a energías más bajas. Los cálculos de los *clusters* en vacío dan un resultado análogo, pero el análisis es complicado debido a la mezcla configuracional existente. Para evitar esto, hemos repetido el análisis utilizando un metal con único electrón de capa abierta: Th^{3+} .

Los resultados de los cálculos en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Th}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Th}^{3+}$ son los mismos que los obtenidos con U^{3+} : en el caso de la red de cloruros, el estado $7s^1$ aparece a distancias de equilibrio cercanas a las del estado $6d(e_g)^1$ y a energía más alta, mientras que en la red de fluoruros aparece a distancias muy cortas y a energías menores que la del estado $6d(e_g)^1$. En el estudio de los *clusters* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ y $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en vacío encontramos que tanto el estado $7s^1$ como el estado $6d(e_g)^1$ son excitones localizados.

Para analizar estos resultados, hemos planteado un modelo cualitativo basado en tres factores principales: la barrera de potencial electrostático que crea la interacción metal-ligando, la transferencia de densidad electrónica mediante covalencia y transferencia de carga, y la barrera de potencial generada por el *embedding*. El método teórico usado

es el método CSOV,^{131,132} mediante el cual estudiamos las interacciones de enlace en pasos controlados, en los que restringimos la rotación entre orbitales moleculares. Esto nos va a permitir analizar el papel que tiene la covalencia y la transferencia de carga en la formación de estos excitones. El nivel de cálculo es CASSCF y no se incluye acoplamiento espín-órbita porque este nivel es suficiente para estudiar dichas interacciones de enlace. La distancia de equilibrio metal-ligando y la densidad electrónica nos van a dar información sobre la naturaleza del estado electrónico, de modo que cuando encontremos distancias de equilibrio muy cortas esto va a ser indicativo de que la densidad electrónica se ha deslocalizado, permitiendo a los ligandos acercarse más al metal; entonces podremos decir que dicho estado electrónico es un excitón.

De este modo, hemos analizado las interacciones de enlace en los *clusters* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ y $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en el vacío. En el análisis CSOV no hemos tenido en cuenta el *embedding* porque de esta forma tenemos más libertad a la hora de estudiar las distancias de equilibrio y podemos ver el comportamiento de la densidad electrónica sin el efecto que supone la barrera del *embedding*. Este efecto lo observamos cuando comparamos el último paso CSOV con el resultado del cálculo en la red. A continuación hacemos un resumen de los resultados obtenidos en ambos *clusters*:

9.4.1. Excitón $7s^1$

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: Tenemos tres situaciones distintas dependiendo de la covalencia y la transferencia de carga que permitamos:
 1. Si no permitimos la covalencia de este orbital y hay transferencia de carga a orbitales moleculares virtuales del metal y al $5f$ (que son malos aceptores de carga), encontramos que el estado $7s^1$ no se puede considerar excitón, siendo su distancia de equilibrio similar a la del estado $6d(e_g)^1$ y su densidad electrónica se localiza en el *cluster*.
 2. Si de nuevo no permitimos la covalencia del $7s$ pero existe transferencia de carga a orbitales moleculares distintos de los virtuales y el $5f$, entonces aparecen dos mínimos en la curva de energía potencial: uno a distancias de equilibrio muy cortas y cuya densidad electrónica está bastante deslocalizada, que correspondería a un estado de tipo excitón, y otro a distancias de equilibrio cercanas a la del estado $6d(e_g)^1$ y con densidad electrónica localizada en el *cluster*.
 3. Al permitir la covalencia y transferencia de carga a cualquier orbital, incluido el $7s$, sólo existe una única situación, en la que la distancia de equilibrio es muy corta y la carga se ha deslocalizado. Corresponde a un excitón.
- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: Para este *cluster*, el estado $7s^1$ siempre tiene carácter de excitón, incluso en la situación que hemos denominado iónica, en la que no permitimos la mezcla entre orbitales de Th y de F, lo que indica que la barrera de potencial electrostático ya es suficiente como para provocar este tipo de estado. Aún así, podemos distinguir dos situaciones distintas:
 1. Un único mínimo en la curva de potencial correspondiente a un excitón.
 2. Doble mínimo, presentado ambos el mismo carácter de excitón. Esta situación se produce cuando hay transferencia de carga a cualquier orbital distinto del $6d(e_g)$. Cuando este orbital acepta densidad de carga, la situación se estabiliza en un único mínimo.

9.4.2. Excitón $6d(e_g)^1$

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: Se observan dos situaciones distintas, determinadas únicamente por la covalencia de este orbital, sin verse afectadas por la existencia o no de transferencia de carga a otros orbitales:
 1. Cuando no permitimos la covalencia del orbital $6d(e_g)$, el estado electrónico $6d(e_g)^1$ es el habitual. Es decir, este estado presenta una densidad electrónica localizada en el *cluster* y la distancia de equilibrio es mayor que la del $5f^1$ y la del $6d(t_{2g})^1$.
 2. Si también permitimos la covalencia de este orbital, aparece un doble mínimo, uno de carácter local y otro a distancias muy cortas con densidad electrónica muy deslocalizada, luego podemos decir que el estado $6d(e_g)^1$ también muestra comportamiento de excitón.
- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: Se presentan tres situaciones:
 1. Si no permitimos la mezcla entre Th y F (cálculo denominado iónico), aparece un mínimo en la zona de distancias de equilibrio habituales para el estado $6d(e_g)^1$ y su densidad electrónica está localizada en el *cluster*.
 2. Cuando permitimos la transferencia de carga a cualquier orbital molecular distinto del $6d(e_g)$, aparece el doble mínimo.
 3. Al permitir la covalencia del orbital $6d(e_g)$, la situación se estabiliza en un único mínimo de tipo excitón.

Por último, si incluimos el *embedding*, en el caso del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Th}^{3+}$, tanto el estado $7s^1$ como el estado $6d(e_g)^1$ pierden su carácter de excitón, debido que el *embedding* genera una barrera de potencial externo al *cluster* que evita la deslocalización de densidad electrónica. En cuanto a la diferencia de comportamiento entre el orbital $7s$ y el orbital $6d(e_g)$, podemos decir que el orbital $7s$ es más grande y se ve afectado en mayor medida por la barrera de potencial creada por los ligandos, así, dependiendo de la polarización permitida en éstos, se acercarán más al metal y provocarán que la densidad electrónica del orbital $7s$ se deslocalice. En cambio, el orbital $6d(e_g)$ es más interno, y la polarización de los ligandos no provoca la formación de un estado de tipo excitón. Ni siquiera la covalencia del orbital $7s$, que es más grande pero esférico y más difuso, hace que se forme el excitón en el $6d(e_g)$. Es la covalencia de este mismo orbital lo que determina la aparición de un doble mínimo, debido a que es un buen aceptor de carga de los ligandos y está situado en la dirección de aproximación de éstos.

En el caso del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Th}^{3+}$, vemos que el estado $7s^1$ sigue teniendo carácter de excitón, pero el estado $6d(e_g)^1$ no. Esto es debido a que el orbital $7s$ es más externo, y la barrera creada por la interacción Th-F es más cercana que la creada por la interacción Th-Cl, lo suficiente para que la densidad electrónica del estado $7s^1$ no pueda ser contenida por el *embedding*. Así, este orbital siempre presenta su densidad electrónica deslocalizada, aunque la transferencia de carga a otros orbitales pueda provocar situaciones de más o menos estabilidad. En cambio, el orbital $6d(e_g)$ sufre un cambio gradual, dependiendo de la transferencia de carga y la covalencia, pudiendo ser un estado de tipo excitón o no. Esta diferencia de comportamiento entre el orbital $7s$ y el $6d(e_g)$ se debe a los mismos motivos que expusimos en el caso del *cluster* $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: la diferencia de tamaño y la efectividad como aceptores de carga.

En resumen, encontramos que la proximidad de los ligandos al metal junto con la transferencia de densidad electrónica favorecen la formación de excitones. Sin embargo, la presencia del *embedding* tiene el efecto contrario y se comporta como una barrera de potencial externo que favorece la formación de estados locales. Además, hay que tener en cuenta la extensión de los orbitales y su capacidad para aceptar densidad de carga procedente de los ligandos. La combinación de estos factores dará como resultado un estado local o un excitón.

Capítulo 10

Conclusiones

Además de las conclusiones particulares, recogidas en cada uno de los capítulos correspondientes, es posible extraer del conjunto de todo el trabajo realizado las siguientes conclusiones:

- Se han obtenido los parámetros estructurales (distancias de equilibrio y frecuencias de vibración totalmente simétricas) de los defectos formados por iones lantánidos trivalentes, de Ce^{3+} a Tb^{3+} , dopados en la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ en los estados primeros de las configuraciones $4f^{n-1}5d^1$ ($n = 1 - 8$), así como las transiciones mínimo a mínimo $4f \rightarrow 5d$, las energías de absorción y emisión, el desplazamiento Stokes y una estimación de la energía de inversión del espín. Además, se han calculado las transiciones $4f \rightarrow 5d$ y el potencial de ionización de los iones libres. Estos resultados dan información fiable y relevante de los estados fundamental y excitados en estos sistemas, de gran importancia en el estudio de sus propiedades luminiscentes y que, en el caso de los estados excitados, son muy difíciles de obtener a través de métodos experimentales, y contribuyen, desde el punto de vista *ab initio*, a un mejor entendimiento de las transiciones $4f \rightarrow 5d$ así como de los modelos utilizados en su estudio.
- Se ha llevado a cabo un estudio espectroscópico del ión U^{3+} libre. El estudio del espectro $f \rightarrow f$ en este ión aporta información sobre la estructura de niveles más bajos en este ión y complementa a la encontrada en la literatura que, en realidad, consiste en extrapolaciones a partir de datos de estado sólido. Los resultados sugieren que los niveles $5f^3$ en el ión libre se encuentran entre dichos resultados y las extrapolaciones tomadas como datos experimentales.
- El espectro $f-f$ teórico del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ compara satisfactoriamente con los datos experimentales salvo algunas discrepancias en la ordenación de los estados asociados a cada nivel J . Se han discutido las razones por las que la interpretación previa de los experimentos no es concluyente y se han propuestos cambios en las asignaciones.
- Se ha completado el cálculo de las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$, realizado previamente, con las fuerzas de oscilador y se ha simulado la banda de absorción experimental. También se han estudiado las transiciones $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ y $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$. Se ha realizado un análisis de la banda absorción $5f \rightarrow 6d$, de la que sólo se habían detectado tres orígenes electrónicos. Con los resultados teóricos

ha sido posible hacer una interpretación detallada de la banda experimental, según la cual está formada por 24 orígenes electrónicos. Esta interpretación no es concluyente, pero pone de manifiesto la gran complementariedad entre la información experimental y la obtenida en cálculos *ab initio* en estos sistemas.

- Se ha realizado un estudio estructural y espectroscópico de los iones Ce^{3+} y U^{3+} como impurezas en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ bajo presión hidrostática. Los resultados muestran que el efecto de la presión en las transiciones está relacionado con la variación de la distancia de equilibrio metal-ligando en dichas transiciones. Se ha simulado el espectro de absorción $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ bajo presión en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ y se observa un desplazamiento de la banda de absorción con la presión a energías más bajas. A la vista de los resultados, se han propuesto los experimentos bajo presión como una alternativa relativamente sencilla para el estudio experimental de las distancias de equilibrio, que en el caso de los estados excitados es bastante complejo.
- Se ha realizado un análisis de los factores que dan lugar al tipo de estados denominados como *excitones localizados*, estados que se corresponden a un par electrón-hueco en el que el hueco se sitúa en la impureza y el electrón está deslocalizado en zonas alrededor de los ligandos. Para ello se han estudiado los sistemas $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{U}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Th}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Th}^{3+}$, así como los *clusters* $(\text{UCl}_6)^{3-}$, $(\text{UF}_6)^{3-}$, $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ y $(\text{ThF}_6)^{3-}$ en vacío. Se ha llevado a cabo un análisis de las interacciones de enlace mediante el método CSOV en los *clusters* de torio en vacío y se ha propuesto un modelo simplificado de dichas interacciones basado en tres factores principales: la barrera de potencial electrostático generada por la interacción metal-ligando, la transferencia de densidad electrónica mediante transferencia de carga y covalencia, y la barrera de potencial generada por el *embedding*.

Los cálculos realizados aquí, junto con trabajos anteriores existentes en el campo de impurezas de metales pesados en cristales iónicos, pone de manifiesto la capacidad que muestran los métodos *ab initio* basados en funciones de onda para proporcionar información estructural y espectroscópica relevante en estos sistemas, así como la complementariedad que existe entre esta información teórica y los datos experimentales existentes.

Parte III

Apéndices

Apéndice A

El método LS-CASPT2

El método *level shift* CASPT2 (LS-CASPT2)¹⁸¹ elimina de forma efectiva los estados intrusos mediante la adición de un parámetro de desplazamiento al hamiltoniano de orden cero y la posterior corrección de su efecto en la energía de segundo orden. En los casos en los que no existen estados intrusos, el efecto del desplazamiento es despreciable.

La función de onda normalizada la podemos expresar como:

$$|\Psi\rangle = \sqrt{\omega} |\Psi_0\rangle + \sqrt{1-\omega} |\Psi_1\rangle \quad (\text{A.1})$$

donde $|\Psi_1\rangle$ es la función de primer orden normalizada y:

$$\omega = (1 + \alpha)^{-\frac{N}{2}} \quad (\text{A.2})$$

es el peso de la función CASSCF de referencia en la función $|\Psi\rangle$. En él, N es el número de electrones y α es una constante del orden de 0.015. Este parámetro α se utiliza como una criterio de calidad rápido y sencillo del tratamiento de perturbaciones realizado. Idealmente, el peso de la referencia debería ser cercano a la unidad, pero su valor numérico depende del número de electrones (para $N = 10$ obtenemos un peso de referencia de 0.93, pero para $N = 100$ obtenemos un valor de 0.48). Valores bastante más pequeños nos indican que hay un problema de estados intrusos en el cálculo perturbativo.

Denominamos estados intrusos a aquellos que en el espacio V_{SD} tienen una energía de orden cero cercana, o incluso menor, a la energía de referencia E_0 . El análisis de estos estados nos puede sugerir la reformulación del tratamiento de perturbaciones realizado, mediante la inclusión en el espacio activo de los orbitales implicados en el estado intruso. Este tipo de actuación se recomienda cuando los estados intrusos interactúan con la referencia de forma pronunciada. Sin embargo, en algunas ocasiones sucede que el peso de referencia no es muy bajo y es complicado responsabilizar de ello a un estado concreto de la función de primer orden, la cual suele presentar un gran número de contribuciones de escasa importancia. Estamos entonces frente a situaciones de cuasidegeneraciones accidentales, implicando a estados intrusos que interactúan débilmente con la referencia, donde la técnica *level-shift* (LS) es especialmente aconsejada.

Los estados intrusos poseen, en el espacio de interacción de primer orden (V_{SD}), un autovalor para el hamiltoniano de orden cero cercano al autovalor de la función de onda de orden cero $|\Psi_0\rangle$. Para aumentar la separación de estos autovalores, podemos introducir un operador de desplazamiento positivo en el hamiltoniano de orden cero, quedando como:

$\hat{H}_0 + \epsilon \hat{P}_l$, donde ϵ es un número pequeño y positivo, y \hat{P}_l es el operador de proyección en el espacio V_{SD} . Las ecuaciones a primer orden para el hamiltoniano modificado son:

$$(\hat{H}_0 - E_0 + \epsilon) | \tilde{\Psi}_1 \rangle = -(\hat{H}_1 - E_1) | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{H}_0 | \Phi_i \rangle = \epsilon_i | \Phi_i \rangle \quad (i = 1, M) \quad (\text{A.4})$$

$$| \tilde{\Psi}_1 \rangle = \sum_{i=1}^M \tilde{C}_i | \Phi_i \rangle \quad (\text{A.5})$$

De tal modo que los coeficientes de la expansión de la función de onda de primer orden y la corrección de segundo orden a la energía quedan:

$$\tilde{C}_i = -\frac{\langle \Phi_i | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle}{\epsilon_i - E_0 + \epsilon} \quad (\text{A.6})$$

$$\tilde{E}_2 = -\sum_{i=1}^M \frac{|\langle \Phi_i | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle|^2}{\epsilon_i - E_0 + \epsilon} \quad (\text{A.7})$$

La tilde caracteriza las cantidades afectadas por el *shift* (desplazamiento). El valor de ϵ no puede escogerse basándose en fundamentos físicos por lo que el resultado puede resultar ambiguo. Esta ambigüedad puede eliminarse mediante una transformación de la energía de segundo orden, para obtener su valor sin desplazamiento, pero ahora libre de estados intrusos. Consideremos la siguiente expresión para la energía:

$$\tilde{E}_2 = E_2 + \epsilon \sum_{i=1}^M |\tilde{C}_i|^2 \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_i - E_0} \right) \quad (\text{A.8})$$

donde E_2 es la energía de segundo orden obtenida sin el desplazamiento. Si suponemos que $\epsilon_i - E_0 \gg \epsilon$, entonces queda:

$$E_2 \approx \tilde{E}_2 - \epsilon \left(\frac{1}{\tilde{\omega}} - 1 \right) \equiv E_2^{LS} \quad (\text{A.9})$$

donde $\tilde{\omega}$ es el peso de la función de referencia CASSCF en el cálculo LS-CASPT2. Es recomendable verificar la tendencia correcta de E_2^{LS} en un rango de valores de ϵ . Si sólo se hace un cálculo con un valor de ϵ dado, se corre el riesgo de que aparezcan singularidades accidentales para ese valor de ϵ , y el resultado LS-CASPT2 no sería fiable.

Una variante de esta técnica *level-shift*, es la técnica del *level shift* imaginario¹⁸² y tiene la ventaja de que ofrece la desaparición en gran medida de las mencionadas singularidades accidentales.

Parte IV

Bibliografía

Bibliografía

- [1] J. Ehrlich, P. F. Moulton, and R. M. Osgood Jr., *Opt. Lett.* **4**, 117 (1979).
- [2] M. Nikl, *Phys. Status Solidi A* **178**, 595 (2000).
- [3] V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, N. Y. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, T. V. Ouvarova and G. Zimmerer, *J. Lumin.* **87**, 1005 (2000).
- [4] P. A. Tanner, C. S. K. Mak, and M. D. Faucher, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 309 (2001).
- [5] I. Sokólska and S. Kück, *Chem. Phys.* **270**, 355 (2001).
- [6] D. S. McClure and C. Pédrini, *Phys. Rev. B* **32**, 8465 (1985).
- [7] L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- [8] G. F. Koster and J. C. Slater, *Phys. Rev.* **95**, 1167 (1954).
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **92**, 603 (1953).
- [10] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [11] J. Korringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [12] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [13] O. Gunnarson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [14] J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [15] A. H. Wilson, *Proc. Roy. Soc. A* **134**, 267 (1932).
- [16] C. S. Nichols, C. G. van de Walle, and T. S. Pantelides, *Phys. Rev. B* **40**, 5484 (1989).
- [17] R. A. Evarestov, *Phys. Status Sol. B* **72**, 569 (1975).
- [18] G. F. Koster and J. C. Slater, *Phys. Rev.* **96**, 1208 (1954).
- [19] G. F. Koster, *Phys. Rev.* **95**, 1436 (1954).
- [20] B. Kirtman and C. de Melo, *J. Chem. Phys.* **75**, 4592 (1981).
- [21] B. K. M. Matos and C. de Melo, *J. Chem. Phys.* **88**, 1019 (1988).

- [22] S. Sugano and R. G. Shulman, *Phys. Rev.* **130**, 517 (1963).
- [23] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960); S. F. Boys and J. M. Foster, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960);.
- [24] W. H. Adams, *J. Chem. Phys.* **34**, 89 (1961); **37**, 2009 (1962); **42**, 4030 (1965).
- [25] T. L. Gilbert, *Phys. Rev. A* **6**, 580 (1972).
- [26] A. B. Kunz, *Phys. Rev. B* **6**, L47 (1972).
- [27] O. Matsuoka, *J. Chem. Phys.* **66**, 1245 (1977).
- [28] R. McWeeny, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **253**, 242 (1959); *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960); M. Kleiner and R. McWeeny, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 476 (1973).
- [29] R. McWeeny, *Methods of molecular quantum mechanics*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1989).
- [30] S. Huzinaga and A. A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971); S. Huzinaga, D. McWilliams, and A. A. Cantu, *Adv. Quantum Chem.* **7**, 187 (1973).
- [31] S. Miertuš, E. Scrocco and J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).
- [32] C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cancès, M. Cossi, B. Mennucci, C. S. Pomelli, and J. Tomasi, *Adv. Quantum. Chem.* **32**, 227 (1998).
- [33] C. Pisani, R. Dovesi, R. Nada, and L. N. Kantorovich, *J. Chem. Phys.* **92**, 7448 (1990).
- [34] J. L. Pascual, J. Schamps, Z. Barandiarán and L. Seijo, *Phys. Rev. B* **74**, 104105 (2006).
- [35] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
- [36] S. Huzinaga and A. A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971).
- [37] S. Huzinaga, D. McWilliams, and A. A. Cantu, *Adv. Quantum Chem.* **7**, 187 (1973).
- [38] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (Princeton University Press, Princeton, 1965).
- [39] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Interscience, New York, 1965).
- [40] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience, New York, 1968).
- [41] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, London, 1978).
- [42] B. R. Judd, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneider Jr and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1988), Vol. 11, pp. 81–195.
- [43] B. R. Judd, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 242 (1977).
- [44] C. A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **72**, 1001 (1980).

- [45] H. Bethe, Ann. Phys. **3**, 133 (1929).
- [46] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [47] R. G. Parr, F. O. Ellison, and P. G. Lykos, J. Chem. Phys. **24**, 1106 (1956).
- [48] L. G. M. Pettersson and U. Wahlgren, Chem. Phys. **69**, 185 (1982).
- [49] L. G. M. Pettersson and A. Stromberg, Chem. Phys. Lett. **99**, 122 (1983).
- [50] S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiarán, and M. Klobukowski, J. Chem. Phys. **86**, 2132 (1987).
- [51] G. Höjer and J. Chung, Int. J. Quantum Chem. **14**, 623 (1978).
- [52] R. D. Cowan and D. C. Griffin, J. Opt. Soc. Am. **66**, 1010 (1976).
- [53] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [54] Z. Barandiarán, L. Seijo, and S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **93**, 5843 (1990).
- [55] L. Seijo, J. Chem. Phys. **102**, 8078 (1995).
- [56] R. M. Pitzer and N. W. Winter, J. Phys. Chem. **92**, 3061 (1988).
- [57] M. Casarrubios and L. Seijo, Chem. Phys. Lett. **236**, 510 (1995).
- [58] R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, J. Chem. Phys. **105**, 5321 (1996).
- [59] C. Teichteil, M. Pelissier, and F. Spiegelmann, Chem. Phys. **81**, 273 (1983).
- [60] M. Casarrubios and L. Seijo, J. Chem. Phys. **110**, 784 (1999).
- [61] F. Rakowitz, M. Casarrubios, L. Seijo, and C. M. Marian, J. Chem. Phys. **108**, 7980 (1998).
- [62] Z. Barandiarán and L. Seijo, in *Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity*, Vol. 77B of *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, edited by S. Fraga (Elsevier, Amsterdam, 1992), pp. 435–461.
- [63] S. Huzinaga, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **80**, 51 (1991).
- [64] S. Katsuki, Can. J. Chem. **70**, 285 (1992).
- [65] S. Katsuki, J. Chem. Phys. **98**, 496 (1993).
- [66] L. R. Morss, M. Siegal, L. Stenger, and N. Edelstein, Inorg. Chem. **9**, 1771 (1970).
- [67] R. W. Schwartz and P.Ñ. Schatz, Phys. Rev. B **8**, 3229 (1973).
- [68] H. M. Evjen, Phys. Rev. **39**, 675 (1932).
- [69] M. A. Nygren, L. G. M. Pettersson, A. Freitag, V. Staemmler, D. H. Gay and A. L. Rohl, J. Phys. Chem. **100**, 294 (1996).
- [70] A. Al-Abdalla, Z. Barandiarán, L. Seijo, and R. Lindh, J. Chem. Phys. **108**, 2005 (1998).

- [71] C. Reber, H. U. Güdel, G. Meyer, T. Schleid, and C. A. Daul, *Inorg. Chem.* **28**, 3249 (1989).
- [72] J. L. Pascual, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **98**, 9715 (1993).
- [73] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
- [74] P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, B. O. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).
- [75] P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981).
- [76] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- [77] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [78] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **81**, 109 (1926).
- [79] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [80] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [81] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [82] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **32**, 186 (1928).
- [83] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [84] B. O. Roos and P.-O. Widmark, *European Summerschool in Quantum Chemistry 2003* (University of Lund, Lund, Sweden, 2003).
- [85] P.-A. Malmqvist and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 189 (1989).
- [86] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [87] G. Ghigo, B. O. Roos, and P.-A. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 142 (2004).
- [88] A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 597 (1995).
- [89] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- [90] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **12**, 271 (1979).
- [91] A. Sommerfeld, *Ann. Phys.* **51**, 1 (1916).
- [92] S. Wilson, *Adv. Chem. Phys.* **67**, 439 (1987).
- [93] P. Pyykkö, *Adv. Quantum. Chem.* **11**, 353 (1978).
- [94] W. Gordon, *Z. Phys.* **40**, 117 (1926).
- [95] O. Klein, *Z. Phys.* **41**, 407 (1927).
- [96] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **117**, 610 (1928).
- [97] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **118**, 351 (1928).
- [98] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **126**, 360 (1930).

- [99] P. A. M. Dirac, in *The Principles of Quantum Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 4th Edition, 1982).
- [100] L. Foldy and S. Wouthuysen, Phys. Rev. **78**, 29 (1950).
- [101] C. G. Darwin, Phil. Mag. **39**, 537 (1920).
- [102] M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys. (N.Y.) **82**, 89 (1974).
- [103] G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553 (1929).
- [104] G. Breit, Phys. Rev. **36**, 383 (1930).
- [105] P. Dorenbos, J. Lumin. **87-89**, 970 (2000).
- [106] P. Dorenbos, J. Lumin. **91**, 91 (2000).
- [107] M. Bettinelli and R. Moncorgé, J. Lumin. **92**, 287 (2001).
- [108] P. Dorenbos, Phys. Rev. B **62**, 15640 (2000).
- [109] P. Dorenbos, Phys. Rev. B **62**, 15650 (2000).
- [110] P. Dorenbos, Phys. Rev. B **64**, 125117 (2001).
- [111] L. van Pieterson, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna and A. Meijerink, Phys. Rev. B **65**, 045113 (2002).
- [112] F. Ruipérez, Z. Barandiarán, and L. Seijo, J. Chem. Phys. **123**, 244703 (2005).
- [113] M. Karbowski, J. Drożdżyński, S. Hubert, E. Simoni, and W. Strek, J. Chem. Phys. **108**, 10181 (1998).
- [114] J. Sugar and J. Reader, J. Chem. Phys. **59**, 2083 (1973).
- [115] L. Brewer, in *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, edited by S. P. Sinha (Reidel, Dordrecht, 1983).
- [116] MOLCAS version 5, K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stårling, T. Thors- teinsson, V. Veryazov, P.-O. Widmark, Lund University, Sweden, 2000.
- [117] L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, Mol. Phys. **101**, 73 (2003).
- [118] Z. Barandiarán and L. Seijo, Can. J. Chem. **70**, 409 (1992).
- [119] T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977).
- [120] J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga, (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [121] W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, *Atomic Energy Levels - The Rare Earth Elements*, Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. No. 60 (U. S. GPO, Washington, D. C., 1978).

- [122] X. Cao and M. Dolg, Chem. Phys. Lett. **349**, 489 (2001).
- [123] R. J. Gdanitz and R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **143**, 413 (1988).
- [124] Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **119**, 3785 (2003).
- [125] Z. Barandiarán, N. M. Edelstein, B. Ordejón, F. Ruipérez, and L. Seijo, J. Solid State Chem. **178**, 464 (2005).
- [126] L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **118**, 1921 (2003).
- [127] F. Ruipérez, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **122**, 234507 (2005).
- [128] P. A. Tanner, C. S. K. Mak, N. M. Edelstein, K. M. Murdoch, G. Liu, J. Huang, L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Amer. Chem. Soc. **125**, 13225 (2003).
- [129] L. Ning, C. S. K. Mak, and P. A. Tanner, Phys. Rev. B **72**, 085127 (2005).
- [130] L. van Pieterson, M. F. Reid, G. W. Burdick and A. Meijerink, Phys. Rev. B **65**, 045114 (2002).
- [131] P. S. Bagus, K. Hermann, and C. W. Bauschlicher, J. Chem. Phys. **80**, 4378 (1984).
- [132] C. W. Bauschlicher and P. S. Bagus, J. Chem. Phys. **81**, 5889 (1984).
- [133] M. Laroche, M. Bettinelli, S. Girard, and R. Moncorgé, Chem. Phys. Lett. **311**, 167 (1999).
- [134] W. A. Hargreaves *et al.*, Phys. Rev. Lett. **8**, 269 (1962).
- [135] W. A. Hargreaves, Phys. Rev. **156**, 331 (1967).
- [136] J. B. Gruber, J. R. Morrey, and D. G. Carter, J. Chem. Phys. **71**, 3982 (1979).
- [137] H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, W. T. Carnall, and A. P. Paszek, J. Chem. Phys. **72**, 5103 (1980).
- [138] Z. Mazurak, J. Drożdżyński, and J. Hanuza, J. Mol. Struct. **174**, 443 (1988).
- [139] J. Drożdżyński, Acta. Phys. Pol. A **84**, 975 (1993).
- [140] P. J. Dereń, W. Stręk, and J. Drożdżyński, J. Mol. Struct. **325**, 149 (1994).
- [141] J. C. Krupa, J. All. Comp. **225**, 1 (1995).
- [142] H. H. Marvin, Phys. Rev. **71**, 102 (1947).
- [143] B. R. Judd, Phys. Rev. **141**, 4 (1966).
- [144] B. R. Judd, H. M. Crosswhite and H. Crosswhite, Phys. Rev. **169**, 1 (1968).
- [145] P. J. Dereń, W. Stręk, E. Zych, and J. Drożdżyński, Chem. Phys. Lett. **332**, 308 (2000).
- [146] G. Liu and J. V. Beitz, in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, edited by J. J. Katz, L. R. Morss, N. M. Edelstein, and J. Fuger (Springer, Amsterdam, 2006).
- [147] W. T. Carnall and H. M. Crosswhite, 1984, A. N. L. report 84-90.

- [148] W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.* **96**, 8713 (1992).
- [149] MOLCAS version 6.3, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Computational Material Science*, **28**, 222 (2003).
- [150] COLUMBUS suite of programs. (ARGOS, CNVRT, SCFPQ, LSTRN, CGDBG, and CIDBG.) R. M. Pitzer (principal author). See: A. H. H. Chang and R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2500 (1989), and references therein for a description. CNVRT and LSTRN have been adapted to handle AIMP integrals by L. Seijo. CIDBG has been modified for spin-free-state-shifted spin-orbit CI calculations by M. Casarrubios.
- [151] L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 5335 (2003).
- [152] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- [153] F. Ruipérez, B. O. Roos, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *Chem. Phys. Lett.* **434**, 1 (2007).
- [154] P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 230 (2002).
- [155] J. O. Berg, T. E. Christiansen, P. W. Kidd, G. R. Neil and J. G. Conway, *J. Opt. Soc. Amer.* **70**, 716 (1980).
- [156] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **118**, 7439 (2003).
- [157] R. B. Barthem, R. Buisson, and R. L. Cone, *J. Chem. Phys.* **91**, 627 (1989).
- [158] M. Karbowiak, J. Drożdżyński, N. M. Edelstein, and S. J. Hubert, *J. Phys. Chem. B* **108**, 160 (2004).
- [159] M. Karbowiak, A. Mech, J. Drożdżyński, W. Ryba-Romanowski, and M. F. Reid, *J. Phys. Chem. B* **109**, 155 (2005).
- [160] B. Ordejón, M. Karbowiak, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **125**, 074511 (2006).
- [161] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
- [162] E. J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **14**, 368 (1981).
- [163] K. L. Bray, *Topics in Current Chemistry* (Springer, Berlin, 2001), Vol. 213.
- [164] H. G. Drickamer, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Trunbull (Academic, New York, 1965), Vol. 17, p. 1.
- [165] C. S. Yoo, H. B. Radousky, N. C. Holmes and N. M. Edelstein, *Phys. Rev. B* **44**, 830 (1991).
- [166] Y. Shen and K. L. Bray, *Phys. Rev. B* **58**, 11944 (1998).
- [167] M. I. Erements, *High pressure experimental methods* (Oxford University Press, New York, 1996).
- [168] W. B. Holzapfel, *High pressure techniques in chemistry and physics* (Oxford University Press, Oxford, 1997).

- [169] R. J. Hemley and N. W. Ashcroft, *Physics Today* **51**, 26 (1998).
- [170] W. Gryk, M. Grinberg, M.-F. Joubert, C. Dujardin, L. Grosvalet and C. Pedrini, *Opt. Mater.* **28**, 115 (2006).
- [171] W. Gryk, D. Dyl, W. Ryba-Romanowski and M. Grinberg, *J. Phys. Condensed Matter* **17**, 5381 (2005).
- [172] M. Grinberg, J. Barzowska, Y. R. Shen, R. S. Meltzer and K. L. Bray, *Phys. Rev. B* **69**, 205101 (2004).
- [173] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic, New York, 1970).
- [174] J. F. Dolan, L. A. Kapper, and R. H. Bartram, *Phys. Rev. B* **33**, 7339 (1986).
- [175] L. Seijo, Z. Barandiarán, and L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* **98**, 4041 (1993).
- [176] M. Grinberg, *Opt. Mater.* **28**, 26 (2006).
- [177] C. Pédrini, *Phys. Stat. Sol. A* **202**, 185 (2005).
- [178] E. van der Kolk, S. A. Basun, G. F. Imbusch and W. M. Yen, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1740 (2003).
- [179] E. van der Kolk, P. Dorenbos, J. T. M. de Haas and C. W. E. van Eijk, *Phys. Rev. B* **71**, 045121 (2005).
- [180] B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, submitted.
- [181] B. O. Roos and K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 215 (1995).
- [182] N. Forsberg and P.-A. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 196 (1997).

Parte V

Material suplementario

Tablas suplementarias

Tabla A.1: Niveles de energía de la configuración $5f^3$ del ión libre U^{3+} , en cm^{-1} , relativos al nivel fundamental $^4I_{9/2}$. ^aValores extrapolados a partir de datos espectroscópicos de U^{3+} en LaCl_3 , ^bcálculos realizados con el hamiltoniano espín-órbita Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP y ^ccálculos *all-electron* utilizando el hamiltoniano espín-órbita de Douglas-Kroll-Hess.

J	Término	Carnall y Crosswhite ^a	CGWB-AIMP ^b	DKH-AE ^c
9/2	4I	0	0	0
11/2	4I	4265	4627	4990
3/2	4F	6776	8044	7292
13/2	4I	8024	8711	9415
9/2	$1^2H, 1^2G$	9375	10128	9802
5/2	4F	9599	11122	11003
3/2	4S	10865	12030	11279
5/2	4G	10929	13413	13794
15/2	4I	11392	12344	13144
7/2	$^4F, 1^2G$	11211	12622	12334
7/2	4G	12977	15441	15374
9/2	4F	14359	16005	16024
11/2	1^2H	15259	16625	16814
3/2	$1^2D, ^4S, ^2P$	15537	18306	17858
13/2	2K	15872	17891	19038
7/2	$1^2G, ^4G$		18597	18490
1/2	2P		19181	18122
9/2	4G		19563	19149
5/2	$1^2D, 2^2D, ^4D$		20547	21531
15/2	$^2K, ^2L$		21351	24537
3/2	$^4D, 2^2D$		22285	
11/2	$^4G, 2^2H$		22346	
5/2	$1^2D, ^4D$		22804	
9/2	$1^2G, ^4F$		23567	
11/2	$^2I, ^4G$		24936	
1/2	4D		25299	
3/2	$^2P, 1^2D$		26265	
7/2	4D		27181	

Tabla A.1: continuación

J	Término	Carnall y Crosswhite ^a	CGWB-AIMP ^b	DKH-AE ^c
13/2	2I		28137	
9/2	2^2H		28211	
15/2	$^2L, ^2K$		28513	
5/2	$1^2F, ^4D$		29568	
17/2	2L		30064	
3/2	$2^2D, ^4D, 1^2D$		30382	
11/2	$2^2H, ^2I$		32480	
5/2	$2^2D, 1^2F, ^4D$		34742	
7/2	1^2F		35089	
9/2	2^2G		38805	
7/2	2^2G		39648	
7/2	2^2F		52291	
5/2	2^2F		54410	

Tabla A.2: Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ correspondientes a la configuración $5f^3$, para diferentes valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos SO-CI.

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
1 Γ_{8u}	2.686	311	0	2.662	327	0	2.638	346	0
1 Γ_{6u}	2.685	311	85	2.662	327	81	2.637	345	77
2 Γ_{8u}	2.686	311	399	2.663	327	418	2.639	346	440
1 Γ_{7u}	2.684	311	4133	2.661	327	4115	2.637	345	4093
3 Γ_{8u}	2.685	311	4344	2.661	327	4330	2.637	345	4314
2 Γ_{6u}	2.685	311	4619	2.662	327	4619	2.637	345	4618
4 Γ_{8u}	2.685	311	4816	2.662	327	4814	2.638	345	4812
5 Γ_{8u}	2.684	311	7700	2.661	327	7691	2.637	346	7672
2 Γ_{7u}	2.683	310	7746	2.660	326	7707	2.635	344	7660
6 Γ_{8u}	2.684	311	8316	2.661	327	8293	2.636	345	8267
3 Γ_{6u}	2.684	310	8321	2.661	326	8298	2.636	344	8270
3 Γ_{7u}	2.684	311	8364	2.661	327	8341	2.636	345	8311
7 Γ_{8u}	2.685	311	8687	2.662	327	8673	2.637	345	8658
4 Γ_{6u}	2.682	311	9154	2.659	327	9099	2.635	345	9039
8 Γ_{8u}	2.682	311	9326	2.659	327	9270	2.635	345	9220
9 Γ_{8u}	2.683	311	9555	2.660	327	9511	2.636	346	9466
4 Γ_{7u}	2.683	311	10544	2.660	326	10521	2.636	345	10479
10 Γ_{8u}	2.684	311	10558	2.661	327	10540	2.636	346	10621

Tabla A.2: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
5 Γ_{7u}	2.679	312	11151	2.657	326	11078	2.634	347	10951
5 Γ_{6u}	2.682	311	11326	2.659	327	11271	2.635	345	11220
11 Γ_{8u}	2.683	311	11340	2.660	327	11311	2.636	345	11276
12 Γ_{8u}	2.683	311	11648	2.660	327	11617	2.636	345	11581
13 Γ_{8u}	2.684	312	11781	2.661	328	11756	2.637	346	11723
14 Γ_{8u}	2.684	311	12087	2.661	327	12069	2.637	345	12054
6 Γ_{6u}	2.684	312	12098	2.661	328	12082	2.637	346	12124
15 Γ_{8u}	2.685	312	12326	2.663	328	12329	2.638	347	12340
6 Γ_{7u}	2.683	311	12390	2.661	327	12377	2.637	345	12357
7 Γ_{7u}	2.684	311	12668	2.661	326	12663	2.638	346	12622
16 Γ_{8u}	2.683	311	13344	2.661	323	13343	2.638	347	13332
7 Γ_{6u}	2.682	311	13944	2.659	328	13887	2.634	346	13886
17 Γ_{8u}	2.682	312	14277	2.660	328	14233	2.635	345	14270
8 Γ_{6u}	2.681	311	14543	2.659	328	14483	2.634	345	14440
18 Γ_{8u}	2.681	311	14659	2.659	328	14600	2.634	346	14549
8 Γ_{7u}	2.683	306	15195	2.659	320	15164	2.635	340	15070
19 Γ_{8u}	2.680	310	15233	2.657	327	15144	2.633	345	15061
9 Γ_{7u}	2.681	316	15285	2.659	332	15234	2.636	350	15178
20 Γ_{8u}	2.684	312	15755	2.661	327	15747	2.637	345	15724
21 Γ_{8u}	2.683	312	15892	2.660	328	15853	2.636	346	15834
9 Γ_{6u}	2.683	311	16035	2.660	327	15999	2.636	345	15975
10 Γ_{7u}	2.679	312	16043	2.657	328	15939	2.633	347	15817
22 Γ_{8u}	2.680	311	16358	2.657	327	16264	2.633	346	16162
11 Γ_{7u}	2.681	311	16648	2.659	327	16579	2.634	345	16497
23 Γ_{8u}	2.682	312	16774	2.659	328	16709	2.635	346	16654
10 Γ_{6u}	2.682	312	16980	2.659	329	16917	2.635	347	16863
24 Γ_{8u}	2.682	310	17244	2.659	326	17193	2.635	345	17132
11 Γ_{6u}	2.682	311	17673	2.659	327	17624	2.635	345	17631
12 Γ_{7u}	2.682	312	17829	2.660	327	17787	2.636	346	17722
25 Γ_{8u}	2.683	311	17898	2.661	326	17870	2.636	345	17839
26 Γ_{8u}	2.681	312	18009	2.658	328	17953	2.635	348	17924
12 Γ_{6u}	2.683	311	18135	2.660	327	18097	2.636	345	18072
13 Γ_{6u}	2.684	313	18340	2.661	330	18316	2.636	346	18339
27 Γ_{8u}	2.684	312	18949	2.661	327	18924	2.636	343	18946
28 Γ_{8u}	2.680	311	19124	2.658	328	19049	2.634	350	19004
13 Γ_{7u}	2.679	307	19768	2.655	322	19680	2.633	346	19470
14 Γ_{6u}	2.680	309	19831	2.657	326	19742	2.633	343	19643
29 Γ_{8u}	2.681	310	20018	2.657	326	19939	2.634	344	19842
30 Γ_{8u}	2.681	311	20130	2.658	327	20054	2.634	347	19938
31 Γ_{8u}	2.682	314	20206	2.660	330	20148	2.635	345	20167
14 Γ_{7u}	2.682	309	20338	2.657	325	20288	2.635	348	20120
32 Γ_{8u}	2.680	310	20624	2.657	327	20526	2.633	346	20448

Tabla A.2: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
15 Γ_{6u}	2.682	314	20829	2.661	331	20750	2.633	339	20878
33 Γ_{8u}	2.681	309	21108	2.675	325	21052	2.635	349	20918
15 Γ_{7u}	2.679	308	21311	2.655	323	21244	2.635	351	20972
34 Γ_{8u}	2.681	312	21628	2.659	327	21570	2.635	345	21528
16 Γ_{7u}	2.680	310	21890	2.658	323	21846	2.636	348	21673
16 Γ_{6u}	2.681	313	22029	2.659	330	21952	2.633	345	21926
35 Γ_{8u}	2.684	313	22147	2.663	331	22101	2.634	345	22148
36 Γ_{8u}	2.681	314	22323	2.659	328	22271	2.636	345	22271
37 Γ_{8u}	2.682	314	22567	2.661	330	22521	2.636	345	22536
17 Γ_{6u}	2.679	312	22744	2.657	328	22640	2.632	344	22562
38 Γ_{8u}	2.681	314	23049	2.659	331	22962	2.634	347	22956
18 Γ_{6u}	2.680	311	23352	2.658	327	23280	2.633	345	23212
39 Γ_{8u}	2.681	313	23767	2.659	329	23699	2.635	347	23631
17 Γ_{7u}	2.679	308	23887	2.655	323	23813	2.634	349	23566
40 Γ_{8u}	2.681	310	24882	2.658	326	24809	2.634	347	24661
18 Γ_{7u}	2.676	312	25060	2.655	324	24973	2.633	349	24791
41 Γ_{8u}	2.683	312	25460	2.660	331	25406	2.633	344	25546
19 Γ_{6u}	2.683	308	25571	2.657	330	25473	2.631	343	25407
20 Γ_{6u}	2.683	311	25745	2.660	330	25641	2.630	341	25693
42 Γ_{8u}	2.679	311	25943	2.657	328	25822	2.632	346	25761
21 Γ_{6u}	2.679	316	25995	2.675	332	25916	2.635	346	26153
43 Γ_{8u}	2.679	312	26183	2.658	327	26082	2.633	345	25956
19 Γ_{7u}	2.675	311	26253	2.653	324	26126	2.632	348	25854
44 Γ_{8u}	2.678	307	26364	2.653	325	26240	2.632	345	26074
20 Γ_{7u}	2.678	310	26530	2.655	325	26427	2.633	348	26225
21 Γ_{7u}	2.681	316	26678	2.660	333	26587	2.634	351	26465
45 Γ_{8u}	2.678	315	26827	2.658	329	26703	2.631	338	26731
46 Γ_{8u}	2.682	317	27214	2.662	334	27153	2.636	349	27173
22 Γ_{6u}	2.694	329	27348	2.653	322	27804	2.631	338	27716
47 Γ_{8u}	2.680	313	27430	2.658	329	27363	2.636	349	27309
48 Γ_{8u}	2.685	313	27690	2.662	331	27647	2.635	348	27694
49 Γ_{8u}	2.677	312	27963	2.655	324	27876	2.632	344	27998
23 Γ_{6u}	2.683	308	28011	2.656	323	27987	2.632	330	28298
50 Γ_{8u}	2.679	306	28227	2.653	324	28122	2.633	349	28163
24 Γ_{6u}	2.681	323	28264	2.630	369	28820	2.634	335	28758
22 Γ_{7u}	2.665	324	28349	2.671	368	27424	2.634	353	27631
51 Γ_{8u}	2.680	310	28721	2.656	328	28647	2.636	351	28532
52 Γ_{8u}	2.679	304	28952	2.647	375	28839	2.635	351	28660
53 Γ_{8u}	2.675	315	29077	2.651	322	28890	2.636	357	29212
23 Γ_{7u}	2.651	386	29153	2.657	327	28639	2.634	355	28336
25 Γ_{6u}	2.718	437	29400	2.667	352	30789	2.631	317	31526
54 Γ_{8u}	2.698	338	30771	2.668	367	30802	2.634	355	31301

Tabla A.3: Análisis de las funciones de onda espín-órbita en función de las funciones independientes del espín correspondientes a los estados de la configuración $5f^3$ en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ a presión atmosférica. Sólo se muestran las contribuciones mayores de 1 %. Energías en cm^{-1} .

Estado	Energía	Porcentaje					
1 Γ_{8u}	0	29.73	01 $^4T_{2u}$	22.06	01 $^4T_{1u}$	11.54	01 4E_u
		9.90	01 $^4A_{1u}$	8.15	01 $^4A_{2u}$	8.04	01 $^2T_{2u}$
		4.28	02 $^2T_{1u}$	2.66	01 $^2T_{1u}$	1.44	02 $^4T_{2u}$
1 Γ_{6u}	85	34.88	01 4E_u	30.49	01 $^4T_{2u}$	17.29	01 $^2T_{1u}$
		15.25	02 $^4T_{2u}$				
2 Γ_{8u}	399	30.42	01 $^4T_{1u}$	26.03	02 $^4T_{2u}$	10.45	01 $^4T_{2u}$
		8.58	01 $^4A_{1u}$	6.03	01 2E_u	5.61	02 $^2T_{1u}$
		3.72	01 4E_u	3.63	01 $^4A_{2u}$	3.04	01 $^2T_{2u}$
1 Γ_{7u}	4133	44.98	01 $^4T_{2u}$	26.26	01 4E_u	21.94	01 $^4T_{1u}$
		5.04	01 $^2T_{2u}$	1.47	02 $^4T_{2u}$		
3 Γ_{8u}	4344	28.78	01 $^4T_{2u}$	26.36	01 $^4T_{1u}$	17.82	01 4E_u
		12.80	02 $^4T_{2u}$	8.67	01 $^4A_{1u}$	2.42	01 $^2T_{1u}$
		1.40	01 2E_u				
2 Γ_{6u}	4619	51.89	01 $^4T_{1u}$	32.87	02 $^4T_{2u}$	8.83	01 $^4T_{2u}$
		4.84	02 $^2T_{1u}$				
4 Γ_{8u}	4816	27.47	02 $^4T_{2u}$	25.08	01 $^4T_{2u}$	14.74	01 $^4A_{2u}$
		12.56	01 $^4A_{1u}$	9.86	01 $^4T_{1u}$	3.60	01 4E_u
		2.05	01 $^2T_{2u}$	2.04	01 2E_u	1.80	01 $^2T_{1u}$
5 Γ_{8u}	7700	32.29	02 $^4T_{1u}$	27.56	03 $^4T_{2u}$	8.51	05 $^2T_{2u}$
		6.09	04 2E_u	5.97	02 $^4A_{2u}$	4.48	06 $^2T_{1u}$
		2.96	04 $^2T_{2u}$	2.74	02 $^4A_{1u}$	1.82	03 2E_u
		1.38	05 $^2T_{1u}$				
2 Γ_{7u}	7746	44.80	01 $^4T_{1u}$	43.16	01 $^4T_{2u}$	5.75	01 4E_u
		2.30	02 $^2T_{2u}$	1.73	04 $^2T_{2u}$		
6 Γ_{8u}	8316	36.77	01 $^4T_{2u}$	28.41	02 $^4T_{2u}$	12.37	01 $^4A_{1u}$
		10.63	01 4E_u	2.52	01 $^4T_{1u}$	2.48	04 $^2T_{1u}$
		2.34	01 $^4A_{2u}$				
3 Γ_{6u}	8321	41.63	01 $^4T_{1u}$	29.29	02 $^4T_{2u}$	16.91	01 $^4T_{2u}$
		3.28	05 $^2T_{1u}$	2.67	01 $^2T_{1u}$	2.35	01 4E_u
		1.08	01 $^2A_{1u}$				

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
3 Γ_{7u}	8364	56.56	01 4E_u	21.19	01 $^4T_{1u}$	12.03	02 $^4T_{2u}$
		3.93	01 $^4T_{2u}$	3.47	03 $^2T_{2u}$	1.29	01 $^2A_{2u}$
7 Γ_{8u}	8687	20.87	01 $^4T_{1u}$	19.81	01 4E_u	17.41	01 $^4A_{2u}$
		16.33	02 $^4T_{2u}$	14.33	01 $^4A_{1u}$	1.96	02 2E_u
		1.79	04 $^2T_{1u}$	1.50	01 $^2T_{2u}$	1.06	01 $^4T_{2u}$
		1.00	03 2E_u				
4 Γ_{6u}	9154	40.39	01 $^2T_{1u}$	16.29	01 $^2A_{1u}$	11.74	03 $^2T_{1u}$
		10.95	02 $^4T_{2u}$	6.33	02 $^4T_{1u}$	5.85	01 4E_u
		2.73	03 $^4T_{1u}$	1.51	01 $^4T_{1u}$	1.40	01 $^4T_{2u}$
		1.26	02 4E_u				
8 Γ_{8u}	9326	22.27	01 $^2T_{2u}$	14.64	03 $^2T_{1u}$	13.08	02 2E_u
		9.80	02 $^4T_{1u}$	8.29	01 $^4T_{2u}$	6.83	01 $^2T_{1u}$
		4.87	03 $^4T_{2u}$	4.09	01 $^4A_{2u}$	3.48	01 $^4A_{1u}$
		2.93	02 $^2T_{1u}$	2.59	04 $^4T_{2u}$	1.66	02 $^2T_{2u}$
		1.32	03 $^4T_{1u}$	1.03	02 4E_u		
9 Γ_{8u}	9555	19.37	02 $^2T_{2u}$	18.59	02 $^2T_{1u}$	13.24	01 2E_u
		12.02	03 $^4T_{2u}$	7.04	01 $^4T_{1u}$	5.50	03 $^2T_{1u}$
		5.32	02 $^4T_{2u}$	4.86	02 $^4T_{1u}$	3.63	01 $^4T_{2u}$
		2.74	01 $^2T_{2u}$	2.44	04 $^4T_{2u}$		
4 Γ_{7u}	10544	61.86	02 $^4T_{1u}$	27.10	03 $^4T_{2u}$	7.31	05 $^2T_{2u}$
		1.90	04 $^2T_{2u}$				
10 Γ_{8u}	10558	35.11	03 $^4T_{2u}$	23.19	02 $^4T_{1u}$	7.28	02 $^4A_{2u}$
		4.05	04 2E_u	3.90	02 2E_u	3.01	03 $^4T_{1u}$
		2.87	02 $^2T_{1u}$	2.36	01 2E_u	2.32	11 $^2T_{1u}$
		2.25	05 $^2T_{2u}$	1.90	02 4E_u	1.84	01 $^2T_{2u}$
		1.75	02 $^4T_{2u}$	1.10	04 $^4T_{2u}$		
5 Γ_{7u}	11151	38.15	03 $^4T_{2u}$	25.57	04 $^4T_{2u}$	17.00	02 $^2T_{2u}$
		10.75	02 $^4T_{1u}$	1.42	04 $^2T_{2u}$		
5 Γ_{6u}	11326	40.72	01 4E_u	28.70	01 $^4T_{2u}$	9.35	04 $^2T_{1u}$
		5.41	03 $^4T_{2u}$	5.01	02 $^4T_{2u}$	4.09	03 $^2T_{1u}$
		2.67	01 $^2A_{1u}$	1.24	02 $^4T_{1u}$		
11 Γ_{8u}	11340	53.70	02 $^4A_{1u}$	13.00	02 $^4T_{1u}$	10.80	06 $^2T_{1u}$

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		6.37	05 $^2T_{1u}$	2.89	03 $^2T_{1u}$	2.84	03 $^4T_{2u}$
		1.42	02 2E_u	1.29	01 $^4T_{1u}$		
12 Γ_{8u}	11648	39.35	01 $^4T_{1u}$	18.52	01 $^4A_{1u}$	15.91	02 $^4T_{2u}$
		7.43	01 $^4T_{2u}$	3.83	05 $^2T_{1u}$	3.02	03 2E_u
		2.96	06 $^2T_{1u}$	1.69	01 $^2T_{2u}$	1.69	01 4E_u
		1.11	02 $^4A_{1u}$				
13 Γ_{8u}	11781	17.69	01 $^4T_{2u}$	16.19	01 $^4A_{2u}$	14.80	01 4E_u
		7.81	02 $^4A_{1u}$	7.42	02 $^4A_{2u}$	5.80	02 $^4T_{2u}$
		4.32	03 $^2T_{2u}$	3.90	03 $^2T_{1u}$	3.40	03 $^4T_{2u}$
		3.12	02 $^4T_{1u}$	2.81	06 $^2T_{1u}$	2.70	02 $^2T_{2u}$
		2.07	04 $^2T_{1u}$	1.60	02 2E_u	1.30	01 $^4T_{1u}$
14 Γ_{8u}	12087	34.21	02 $^4T_{2u}$	19.10	01 $^4T_{1u}$	6.03	01 4E_u
		4.68	02 $^4T_{1u}$	4.11	02 $^4A_{2u}$	3.98	04 $^2T_{2u}$
		2.98	03 $^2T_{2u}$	2.68	03 $^2T_{1u}$	2.45	01 $^4T_{2u}$
		2.42	02 2E_u	2.35	02 $^2T_{2u}$	1.89	03 2E_u
		1.86	01 $^4A_{1u}$	1.80	01 $^4A_{2u}$	1.74	02 $^4A_{1u}$
		1.17	04 $^4T_{2u}$	1.13	04 $^2T_{1u}$	1.00	03 $^4T_{2u}$
6 Γ_{6u}	12098	33.71	03 $^4T_{2u}$	17.02	01 $^2A_{1u}$	15.68	03 $^2T_{1u}$
		9.34	02 $^4T_{1u}$	5.77	01 $^4T_{2u}$	5.23	01 4E_u
		4.12	04 $^2T_{1u}$	2.45	04 $^4T_{2u}$	1.26	02 $^2T_{1u}$
		1.15	02 4E_u	1.13	11 $^2T_{1u}$	1.03	01 $^2T_{1u}$
15 Γ_{8u}	12326	18.11	01 $^4A_{2u}$	15.12	02 $^4A_{2u}$	11.45	01 $^4T_{2u}$
		8.91	02 2E_u	7.24	02 $^4T_{1u}$	6.30	04 $^4T_{2u}$
		5.20	02 $^4T_{2u}$	5.16	03 $^2T_{1u}$	3.90	04 $^2T_{2u}$
		3.60	05 $^2T_{2u}$	3.29	01 $^4T_{1u}$	2.42	03 $^2T_{2u}$
		1.52	02 $^4A_{1u}$	1.32	02 $^2T_{1u}$	1.25	02 $^2T_{2u}$
6 Γ_{7u}	12390	70.11	02 $^4T_{2u}$	10.47	01 $^2A_{2u}$	6.65	01 $^4T_{1u}$
		3.68	03 $^2T_{2u}$	3.59	01 4E_u	1.47	01 $^4T_{2u}$
		1.00	04 $^2T_{2u}$				
7 Γ_{7u}	12668	41.52	04 $^4T_{2u}$	12.62	02 $^2T_{2u}$	11.68	02 4E_u
		10.43	03 $^4T_{1u}$	7.40	03 $^4T_{2u}$	6.98	02 $^4T_{1u}$
		4.46	03 $^2A_{2u}$				
16 Γ_{8u}	13344	32.84	03 $^4T_{1u}$	21.12	04 $^4T_{2u}$	17.77	02 4E_u
		8.98	02 $^4T_{1u}$	4.79	03 $^4A_{1u}$	2.84	03 $^4T_{2u}$
		2.13	11 $^2T_{1u}$	2.00	13 $^2T_{2u}$	1.01	03 $^2T_{1u}$

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		1.00	02 $^2T_{1u}$				
7 Γ_{6u}	13944	25.24	03 $^4T_{2u}$	16.75	03 $^4T_{1u}$	15.56	02 4E_u
		13.02	03 $^2T_{1u}$	10.24	04 $^4T_{2u}$	8.62	01 $^2A_{1u}$
		7.10	02 $^4T_{1u}$	1.19	11 $^2T_{1u}$		
17 Γ_{8u}	14277	22.71	03 $^4T_{1u}$	20.10	02 $^4T_{1u}$	11.97	04 $^4T_{2u}$
		10.81	03 $^4T_{2u}$	6.00	03 $^4A_{1u}$	4.69	02 $^2T_{1u}$
		3.89	01 $^2T_{2u}$	3.24	02 2E_u	3.24	01 $^2T_{1u}$
		2.96	03 $^2T_{1u}$	2.74	01 2E_u	2.59	02 $^2T_{2u}$
		1.43	11 $^2T_{1u}$				
8 Γ_{6u}	14543	50.27	02 $^4T_{1u}$	17.13	01 $^2T_{1u}$	16.39	03 $^4T_{2u}$
		4.26	01 $^2A_{1u}$	3.43	03 $^2T_{1u}$	3.07	02 $^2T_{1u}$
		1.27	02 $^4T_{2u}$	1.26	01 4E_u		
18 Γ_{8u}	14659	35.48	03 $^4T_{2u}$	28.82	02 $^4T_{1u}$	10.24	01 $^2T_{2u}$
		7.11	01 2E_u	4.16	02 $^2T_{1u}$	3.83	01 $^2T_{1u}$
		2.13	03 $^2T_{1u}$	1.29	02 2E_u		
8 Γ_{7u}	15195	28.72	02 4E_u	20.33	04 $^4T_{2u}$	19.84	03 $^4T_{1u}$
		9.98	02 $^2T_{2u}$	8.26	03 $^4T_{2u}$	5.54	02 $^4T_{1u}$
		4.04	01 $^2T_{2u}$				
19 Γ_{8u}	15233	63.15	01 $^2T_{1u}$	8.78	01 $^2T_{2u}$	4.29	03 $^4A_{1u}$
		3.88	02 4E_u	2.67	04 $^4T_{2u}$	2.36	02 $^2T_{1u}$
		1.54	03 $^4T_{1u}$	1.52	02 $^4T_{2u}$	1.44	01 $^4T_{2u}$
		1.39	02 2E_u	1.25	01 4E_u	1.24	02 $^4T_{1u}$
9 Γ_{7u}	15285	76.64	01 $^2T_{2u}$	12.46	03 $^4T_{1u}$	2.16	01 4E_u
		1.82	01 $^4T_{2u}$	1.30	02 4E_u	1.07	02 $^2A_{2u}$
20 Γ_{8u}	15755	32.70	02 $^4A_{2u}$	19.25	03 $^4T_{2u}$	10.42	02 $^2T_{1u}$
		9.13	04 $^4T_{2u}$	7.28	01 2E_u	5.69	02 2E_u
		3.41	03 $^2T_{1u}$	1.76	03 $^4T_{1u}$	1.46	02 $^2T_{2u}$
		1.08	02 $^4T_{2u}$	1.05	05 $^2T_{2u}$		
21 Γ_{8u}	15892	27.45	01 2E_u	17.65	02 $^2T_{1u}$	16.20	04 $^4T_{2u}$
		15.76	01 $^2T_{2u}$	4.47	03 $^4T_{1u}$	2.86	02 2E_u
		2.74	03 $^2T_{1u}$	1.46	02 4E_u	1.13	07 $^2T_{1u}$
		1.08	06 $^2T_{2u}$	1.04	02 $^4T_{2u}$		
9 Γ_{6u}	16035	60.07	02 $^2T_{1u}$	15.73	04 $^4T_{2u}$	5.93	02 4E_u

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		4.18	01 $^2T_{1u}$	2.23	07 $^2T_{1u}$	1.75	03 $^4T_{2u}$
		1.56	02 $^2A_{1u}$	1.54	02 $^4T_{2u}$	1.48	03 $^4T_{1u}$
		1.21	01 $^4T_{1u}$	1.12	03 $^2T_{1u}$	1.11	01 $^2A_{1u}$
10 Γ_{7u}	16043	36.64	02 $^2T_{2u}$	20.74	03 $^2T_{2u}$	13.76	04 $^2T_{2u}$
		5.64	02 4E_u	5.50	03 $^4T_{1u}$	3.24	03 $^4T_{2u}$
		2.69	01 $^4T_{2u}$	2.24	02 $^4T_{1u}$	2.04	04 $^4T_{2u}$
		1.98	05 $^2T_{2u}$	1.87	01 4E_u	1.53	07 $^2T_{2u}$
22 Γ_{8u}	16358	54.20	04 $^2T_{1u}$	13.33	03 $^2T_{2u}$	5.14	02 $^2T_{2u}$
		4.62	03 $^2T_{1u}$	3.09	04 $^4T_{2u}$	2.60	01 $^4A_{2u}$
		1.94	01 $^4T_{2u}$	1.80	05 2E_u	1.70	03 2E_u
		1.42	01 4E_u	1.31	02 $^4T_{1u}$	1.12	03 $^4T_{1u}$
11 Γ_{7u}	16648	39.94	01 $^2A_{2u}$	32.64	03 $^2T_{2u}$	9.13	04 $^2T_{2u}$
		4.67	05 $^2T_{2u}$	3.81	06 $^2T_{2u}$	2.09	01 $^4T_{1u}$
		1.77	02 $^4T_{2u}$	1.66	03 $^4T_{1u}$	1.48	01 4E_u
		1.46	02 $^2T_{2u}$				
23 Γ_{8u}	16774	18.23	03 2E_u	12.87	03 $^2T_{2u}$	10.45	04 $^2T_{2u}$
		8.81	02 2E_u	5.39	03 $^4T_{1u}$	5.30	04 $^2T_{1u}$
		5.05	05 $^2T_{1u}$	4.77	04 $^4T_{2u}$	2.91	04 2E_u
		2.85	06 $^2T_{1u}$	2.74	02 $^4T_{2u}$	2.59	02 $^2T_{2u}$
		2.34	03 $^2T_{1u}$	2.12	03 $^4A_{1u}$	1.97	05 $^2T_{2u}$
		1.69	02 $^4A_{2u}$	1.44	02 $^4T_{1u}$	1.23	07 $^2T_{1u}$
		1.01	03 $^4T_{2u}$				
10 Γ_{6u}	16980	39.30	05 $^2T_{1u}$	17.06	06 $^2T_{1u}$	12.85	03 $^2T_{1u}$
		10.47	03 $^4T_{1u}$	3.47	02 4E_u	3.21	03 $^4T_{2u}$
		2.02	01 $^4T_{1u}$	2.00	07 $^2T_{1u}$	1.64	02 $^4T_{2u}$
		1.48	02 $^2A_{1u}$	1.42	04 $^4T_{2u}$	1.31	01 $^2A_{1u}$
24 Γ_{8u}	17244	20.37	02 $^4A_{1u}$	11.90	06 $^2T_{1u}$	10.75	05 $^2T_{2u}$
		9.47	05 $^4T_{2u}$	6.89	02 $^4T_{1u}$	4.96	04 $^2T_{2u}$
		4.84	03 $^4T_{2u}$	4.33	02 $^4A_{2u}$	4.22	04 2E_u
		4.06	05 $^2T_{1u}$	3.47	05 2E_u	2.50	06 2E_u
		2.38	03 4E_u	1.41	03 2E_u	1.09	02 2E_u
11 Γ_{6u}	17673	39.32	05 $^2T_{1u}$	10.36	02 4E_u	9.67	01 $^2A_{1u}$
		8.65	03 $^4T_{1u}$	7.18	05 $^4T_{2u}$	6.25	03 $^2T_{1u}$
		4.90	04 $^4T_{2u}$	3.19	03 $^4T_{2u}$	2.55	02 $^4T_{1u}$
		2.21	06 $^2T_{1u}$	1.87	03 4E_u	1.19	11 $^2T_{1u}$
		1.03	02 $^2A_{1u}$				

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
12 Γ_{7u}	17829	30.02	04 $^2T_{2u}$	17.50	02 $^2T_{2u}$	16.40	03 $^2T_{2u}$
		10.68	03 $^4T_{2u}$	4.77	02 $^4T_{1u}$	4.61	05 $^2T_{2u}$
		4.00	03 $^4T_{1u}$	3.24	02 4E_u	3.09	01 $^2A_{2u}$
		1.01	04 $^4T_{2u}$				
25 Γ_{8u}	17898	15.39	04 $^4T_{2u}$	11.25	03 $^2T_{1u}$	10.76	03 2E_u
		8.14	03 $^4T_{1u}$	7.75	02 $^4T_{1u}$	7.66	04 $^2T_{2u}$
		6.98	05 $^2T_{1u}$	6.58	02 2E_u	4.39	05 $^2T_{2u}$
		4.26	04 $^2T_{1u}$	4.25	04 2E_u	2.78	02 $^4A_{2u}$
		1.20	02 $^2T_{2u}$	1.04	07 $^2T_{1u}$		
26 Γ_{8u}	18009	38.65	03 $^4T_{1u}$	33.91	04 $^4T_{2u}$	5.61	02 $^2T_{1u}$
		3.64	04 2E_u	3.33	03 $^4T_{2u}$	2.16	01 $^2T_{2u}$
		1.50	03 $^4A_{1u}$	1.30	05 $^4T_{2u}$		
12 Γ_{6u}	18135	46.65	06 $^2T_{1u}$	14.54	05 $^4T_{2u}$	8.00	01 $^2A_{1u}$
		7.18	02 4E_u	6.40	03 4E_u	3.60	05 $^2T_{1u}$
		3.53	04 $^4T_{2u}$	2.42	03 $^4T_{2u}$	1.87	03 $^4T_{1u}$
		1.82	03 $^2T_{1u}$	1.66	02 $^4T_{1u}$		
13 Γ_{8u}	18340	45.47	03 $^4T_{1u}$	18.86	02 4E_u	8.84	04 $^4T_{2u}$
		8.25	01 $^2T_{1u}$	4.15	02 $^2T_{1u}$	2.99	06 $^2T_{1u}$
		1.92	02 $^4T_{1u}$	1.46	05 $^2T_{1u}$	1.24	01 $^2A_{1u}$
		1.17	03 $^4T_{2u}$				
27 Γ_{8u}	18949	35.23	02 4E_u	16.17	03 $^4A_{1u}$	14.83	04 $^4T_{2u}$
		8.91	01 2E_u	5.82	03 $^4T_{1u}$	3.12	01 $^2T_{2u}$
		2.68	03 $^4T_{2u}$	1.92	04 $^2T_{2u}$	1.26	12 $^2T_{1u}$
		1.20	06 2E_u	1.05	02 2E_u		
28 Γ_{8u}	19124	21.84	05 $^4T_{2u}$	14.79	04 2E_u	11.22	05 2E_u
		10.17	03 2E_u	6.45	06 2E_u	5.47	03 $^4T_{1u}$
		3.43	02 $^4T_{1u}$	2.45	04 $^4T_{2u}$	2.35	05 $^2T_{2u}$
		1.78	03 $^4A_{1u}$	1.71	11 $^2T_{1u}$	1.70	06 $^2T_{1u}$
		1.45	09 2E_u	1.43	04 $^2T_{2u}$	1.25	11 $^2T_{2u}$
		1.11	02 $^4A_{1u}$	1.03	03 4E_u	1.00	01 2E_u
13 Γ_{7u}	19768	33.28	05 $^2T_{2u}$	15.00	04 $^2T_{2u}$	8.56	03 4E_u
		5.64	07 $^2T_{2u}$	5.60	09 $^2T_{2u}$	5.39	06 $^2T_{2u}$
		3.71	03 $^4T_{1u}$	3.64	12 $^2T_{2u}$	3.11	05 $^4T_{2u}$
		3.05	02 $^4T_{1u}$	2.45	03 $^2T_{2u}$	2.32	04 $^4T_{2u}$
		2.23	11 $^2T_{2u}$	1.94	03 $^4T_{2u}$	1.19	02 $^2A_{2u}$
		1.10	03 $^2A_{2u}$				

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
14 Γ_{6u}	19831	51.91	04 $^2T_{1u}$	14.55	03 $^2A_{1u}$	13.28	08 $^2T_{2u}$
		6.62	01 4E_u	5.19	01 $^4T_{2u}$	2.02	07 $^2T_{1u}$
		1.34	02 $^2T_{1u}$				
29 Γ_{8u}	20018	24.47	03 $^2T_{2u}$	11.42	07 2E_u	10.93	04 $^2T_{1u}$
		9.63	02 $^2T_{2u}$	8.99	08 $^2T_{2u}$	7.39	04 $^2T_{2u}$
		5.84	01 $^4T_{2u}$	4.16	01 $^4A_{2u}$	2.97	08 $^2T_{1u}$
		2.72	01 4E_u	2.31	03 $^2T_{1u}$	1.24	01 2E_u
30 Γ_{8u}	20130	16.34	03 2E_u	11.40	08 $^2T_{1u}$	6.73	04 2E_u
		6.21	05 $^2T_{1u}$	5.69	10 $^2T_{2u}$	5.50	04 $^2T_{2u}$
		4.86	05 $^2T_{2u}$	4.54	01 $^4T_{1u}$	3.90	06 $^2T_{2u}$
		3.83	02 2E_u	2.99	02 $^2T_{1u}$	2.86	02 $^4T_{2u}$
		2.55	02 $^2T_{2u}$	2.32	02 4E_u	2.29	03 $^2T_{2u}$
		2.04	03 $^2T_{1u}$	1.79	06 $^2T_{1u}$	1.54	01 2E_u
		1.35	09 $^2T_{1u}$	1.27	03 $^4A_{1u}$	1.27	01 $^4T_{2u}$
		1.22	09 $^2T_{2u}$	1.21	07 $^2T_{1u}$	1.10	01 $^4A_{1u}$
31 Γ_{8u}	20206	27.01	05 $^2T_{1u}$	8.14	03 $^2T_{2u}$	7.28	09 $^2T_{2u}$
		6.70	06 $^2T_{1u}$	6.64	08 2E_u	5.93	04 $^2T_{2u}$
		5.00	06 2E_u	4.35	01 $^4T_{1u}$	3.44	02 $^4T_{2u}$
		3.23	08 $^2T_{1u}$	2.43	05 2E_u	2.42	01 $^4A_{1u}$
		2.03	05 $^2T_{2u}$	1.96	04 $^2T_{1u}$	1.77	07 $^2T_{2u}$
		1.40	03 $^2T_{1u}$	1.39	08 $^2T_{2u}$	1.22	02 $^2T_{2u}$
14 Γ_{7u}	20338	29.61	01 $^2A_{2u}$	12.62	04 $^2T_{2u}$	12.49	10 $^2T_{2u}$
		11.18	02 $^4T_{2u}$	9.58	09 $^2T_{2u}$	9.21	03 $^2T_{2u}$
		7.36	05 $^2T_{2u}$	1.60	01 $^4T_{1u}$	1.04	07 $^2T_{2u}$
32 Γ_{8u}	20624	16.59	05 $^4T_{2u}$	10.69	05 $^2T_{2u}$	6.74	06 $^2T_{2u}$
		6.32	04 $^2T_{2u}$	6.24	03 2E_u	6.08	06 2E_u
		5.10	04 $^4T_{2u}$	4.72	03 $^4T_{1u}$	4.24	06 $^2T_{1u}$
		3.66	02 4E_u	3.25	02 $^2T_{1u}$	2.91	01 2E_u
		2.17	10 $^2T_{2u}$	2.13	05 2E_u	1.68	09 $^2T_{1u}$
		1.47	09 $^2T_{2u}$	1.36	03 4E_u	1.35	08 $^2T_{1u}$
		1.17	03 $^4T_{2u}$	1.05	08 2E_u		
15 Γ_{6u}	20829	19.95	04 $^4T_{2u}$	18.70	02 $^2T_{1u}$	17.47	09 $^2T_{1u}$
		14.70	07 $^2T_{1u}$	14.59	02 4E_u	4.18	02 $^2A_{1u}$
		1.90	04 $^2T_{1u}$	1.32	03 $^2A_{1u}$		
33 Γ_{8u}	21108	18.43	05 $^4T_{2u}$	12.44	03 4E_u	7.64	11 $^2T_{2u}$

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		7.33	07 $^2T_{2u}$	7.09	03 $^4T_{1u}$	5.95	02 4E_u
		5.35	05 $^2T_{2u}$	4.44	04 $^4T_{2u}$	4.01	09 $^2T_{2u}$
		3.22	05 2E_u	2.90	06 $^2T_{1u}$	2.07	01 2E_u
		1.73	02 $^2T_{1u}$	1.67	03 2E_u	1.43	01 $^2T_{2u}$
		1.31	05 $^2T_{1u}$	1.16	09 $^2T_{1u}$	1.15	10 $^2T_{1u}$
		1.14	02 $^4A_{1u}$	1.13	11 $^2T_{1u}$	1.07	08 2E_u
15 Γ_{7u}	21311	26.32	03 4E_u	13.59	02 4E_u	13.03	05 $^2T_{2u}$
		10.65	05 $^4T_{2u}$	10.42	11 $^2T_{2u}$	5.46	03 $^4T_{1u}$
		4.57	09 $^2T_{2u}$	3.31	04 $^2T_{2u}$	3.18	03 $^2A_{2u}$
		2.60	07 $^2T_{2u}$	2.26	01 $^2T_{2u}$		
34 Γ_{8u}	21628	17.82	05 $^4T_{2u}$	17.38	04 2E_u	6.20	03 $^4T_{1u}$
		5.89	09 $^2T_{1u}$	5.76	05 $^2T_{2u}$	4.70	04 $^2T_{2u}$
		4.69	06 $^2T_{2u}$	4.48	04 $^4T_{2u}$	4.39	03 4E_u
		2.95	03 $^4T_{2u}$	2.76	01 2E_u	2.70	03 2E_u
		2.63	03 $^4A_{1u}$	1.96	09 2E_u	1.72	02 2E_u
		1.57	02 $^2T_{2u}$	1.39	02 4E_u	1.36	02 $^4T_{1u}$
		1.07	09 $^2T_{2u}$	1.05	10 $^2T_{1u}$	1.04	06 $^2T_{1u}$
16 Γ_{7u}	21890	24.25	03 $^4T_{1u}$	21.33	02 4E_u	20.78	05 $^2T_{2u}$
		8.11	01 $^2T_{2u}$	7.37	06 $^2T_{2u}$	4.63	12 $^2T_{2u}$
		3.10	03 4E_u	2.01	11 $^2T_{2u}$	1.95	02 $^4T_{1u}$
		1.69	04 $^2T_{2u}$	1.55	05 $^4T_{2u}$		
16 Γ_{6u}	22029	24.01	03 $^2T_{1u}$	22.69	01 $^2A_{1u}$	17.78	02 $^4T_{1u}$
		7.35	04 $^4T_{2u}$	5.85	10 $^2T_{1u}$	5.71	01 $^2T_{1u}$
		4.37	03 $^4T_{1u}$	2.97	03 $^4T_{2u}$	2.32	06 $^2T_{1u}$
		1.92	05 $^2T_{1u}$	1.73	09 $^2T_{1u}$		
35 Γ_{8u}	22147	22.91	03 $^4A_{1u}$	17.57	10 $^2T_{1u}$	10.70	03 $^4T_{1u}$
		7.27	05 $^4T_{2u}$	4.23	02 4E_u	3.72	07 $^2T_{1u}$
		3.31	01 $^2T_{1u}$	3.17	05 2E_u	3.12	05 $^2T_{1u}$
		2.93	03 4E_u	2.13	11 $^2T_{2u}$	1.83	01 $^2T_{2u}$
		1.72	02 $^4T_{1u}$	1.48	08 2E_u	1.20	12 $^2T_{2u}$
		1.16	04 $^4T_{2u}$	1.10	11 $^2T_{1u}$	1.06	02 2E_u
		1.03	03 2E_u	1.01	06 $^2T_{1u}$	1.00	03 $^2T_{1u}$
36 Γ_{8u}	22323	20.95	03 $^2T_{1u}$	11.16	02 $^2T_{2u}$	9.65	04 $^4T_{2u}$
		7.46	03 $^4T_{2u}$	7.39	02 $^4T_{1u}$	5.07	02 2E_u
		3.77	02 $^4A_{2u}$	3.02	04 2E_u	2.88	01 $^2T_{1u}$
		2.68	01 $^2T_{2u}$	2.54	03 $^4T_{1u}$	2.11	01 2E_u
		2.10	04 $^2T_{2u}$	1.94	08 2E_u	1.77	05 $^2T_{2u}$

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		1.69	05 $^2T_{1u}$	1.61	09 2E_u	1.24	02 4E_u
		1.20	11 $^2T_{2u}$	1.01	03 $^2T_{2u}$		
37 Γ_{8u}	22567	20.89	02 $^2T_{2u}$	15.21	02 2E_u	10.30	03 $^4T_{2u}$
		7.82	02 $^4A_{2u}$	7.54	04 2E_u	6.15	09 $^2T_{1u}$
		4.53	05 $^2T_{2u}$	4.27	02 $^2T_{1u}$	3.85	04 $^4T_{2u}$
		2.78	02 $^4T_{1u}$	2.26	05 $^4T_{2u}$	2.21	08 $^2T_{1u}$
		2.05	03 $^2T_{2u}$	1.77	04 $^2T_{2u}$	1.14	01 $^2T_{2u}$
17 Γ_{6u}	22744	35.12	07 $^2T_{1u}$	24.15	02 $^2A_{1u}$	17.65	04 $^4T_{2u}$
		14.33	02 4E_u	2.97	09 $^2T_{1u}$	1.36	03 $^4T_{2u}$
		1.31	02 $^2T_{1u}$				
38 Γ_{8u}	23049	23.09	06 $^2T_{2u}$	16.71	07 $^2T_{1u}$	13.95	07 $^2T_{2u}$
		9.28	03 $^4T_{1u}$	8.47	04 $^4T_{2u}$	6.41	02 4E_u
		3.40	06 2E_u	3.29	09 $^2T_{1u}$	2.49	03 $^4A_{1u}$
		2.40	10 $^2T_{1u}$	2.38	05 2E_u	2.10	08 2E_u
18 Γ_{6u}	23352	58.39	05 $^4T_{2u}$	24.07	06 $^2T_{1u}$	9.29	03 4E_u
		6.33	05 $^2T_{1u}$				
39 Γ_{8u}	23767	19.43	05 2E_u	15.40	03 $^4A_{1u}$	11.58	05 $^4T_{2u}$
		11.55	06 $^2T_{2u}$	10.89	03 $^4T_{1u}$	7.61	07 $^2T_{2u}$
		5.34	06 $^2T_{1u}$	1.96	10 $^2T_{1u}$	1.88	04 2E_u
		1.86	06 2E_u	1.70	02 4E_u	1.65	05 $^2T_{2u}$
		1.58	03 4E_u				
17 Γ_{7u}	23887	33.77	02 $^2A_{2u}$	22.25	07 $^2T_{2u}$	12.38	11 $^2T_{2u}$
		7.90	06 $^2T_{2u}$	7.48	02 4E_u	5.98	03 $^4T_{1u}$
		2.55	05 $^4T_{2u}$	1.54	05 $^2T_{2u}$	1.53	12 $^2T_{2u}$
		1.42	09 $^2T_{2u}$	1.31	03 4E_u		
40 Γ_{8u}	24882	16.39	06 2E_u	13.43	06 $^2T_{1u}$	10.02	05 $^2T_{1u}$
		8.50	05 $^4T_{2u}$	7.30	05 $^2T_{2u}$	5.39	04 2E_u
		4.43	11 $^2T_{2u}$	3.53	09 $^2T_{2u}$	3.52	03 $^4A_{1u}$
		3.36	10 $^2T_{1u}$	2.75	02 $^4A_{1u}$	1.78	04 $^2T_{2u}$
		1.59	03 4E_u	1.33	02 $^4T_{1u}$	1.32	03 $^4T_{2u}$
		1.20	03 $^4T_{1u}$	1.13	09 2E_u	1.10	12 $^2T_{2u}$
		1.08	03 $^2T_{1u}$	1.05	05 2E_u	1.03	03 2E_u
		1.02	07 2E_u				
18 Γ_{7u}	25060	72.06	05 $^4T_{2u}$	15.83	03 4E_u	4.84	02 $^2A_{2u}$
		1.35	07 $^2T_{2u}$				

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
41 Γ_{8u}	25460	34.80	07 $^2T_{1u}$	10.11	03 $^2T_{2u}$	8.24	04 $^2T_{2u}$
		7.03	03 4E_u	6.73	04 $^2T_{1u}$	3.96	05 $^2T_{1u}$
		2.57	10 $^2T_{2u}$	2.50	08 $^2T_{2u}$	2.22	03 2E_u
		2.17	07 2E_u	2.15	07 $^2T_{2u}$	1.36	03 $^4T_{1u}$
		1.13	08 2E_u	1.11	06 $^2T_{2u}$	1.10	08 $^2T_{1u}$
		1.02	02 4E_u	1.02	09 $^2T_{2u}$	1.00	05 $^4T_{2u}$
19 Γ_{6u}	25571	62.29	03 4E_u	11.68	05 $^4T_{2u}$	5.76	10 $^2T_{1u}$
		4.73	11 $^2T_{1u}$	4.56	13 $^2T_{1u}$	3.50	12 $^2T_{1u}$
		1.76	07 $^2T_{1u}$	1.76	02 $^2A_{1u}$	1.17	03 $^4T_{1u}$
20 Γ_{6u}	25745	41.87	02 $^2A_{1u}$	33.48	07 $^2T_{1u}$	5.74	03 4E_u
		5.13	09 $^2T_{1u}$	2.90	05 $^2T_{1u}$	2.81	10 $^2T_{1u}$
		1.08	03 $^2T_{1u}$	1.01	05 $^4T_{2u}$		
42 Γ_{8u}	25943	50.59	07 $^2T_{1u}$	17.64	06 $^2T_{2u}$	8.09	07 $^2T_{2u}$
		3.70	10 $^2T_{1u}$	3.37	05 $^4T_{2u}$	2.37	09 2E_u
		1.87	03 4E_u	1.60	12 $^2T_{1u}$	1.13	11 $^2T_{1u}$
		1.10	05 2E_u				
21 Γ_{6u}	25995	40.62	03 $^2A_{1u}$	28.75	04 $^2T_{1u}$	21.27	08 $^2T_{2u}$
		4.44	08 $^2T_{1u}$				
43 Γ_{8u}	26183	28.24	07 $^2T_{2u}$	19.64	05 2E_u	10.43	06 2E_u
		10.39	09 $^2T_{1u}$	7.29	06 $^2T_{2u}$	4.07	09 $^2T_{2u}$
		3.42	08 $^2T_{1u}$	2.98	11 $^2T_{2u}$	2.71	10 $^2T_{1u}$
		1.49	02 $^2T_{2u}$	1.44	04 $^2T_{1u}$		
19 Γ_{7u}	26253	59.11	06 $^2T_{2u}$	27.66	07 $^2T_{2u}$	4.76	12 $^2T_{2u}$
		1.64	04 $^2T_{2u}$	1.63	01 $^2A_{2u}$	1.04	03 $^4T_{1u}$
44 Γ_{8u}	26364	26.26	07 2E_u	21.05	08 $^2T_{2u}$	16.98	03 $^2T_{2u}$
		7.89	04 $^2T_{1u}$	5.27	10 $^2T_{2u}$	4.98	06 2E_u
		4.28	08 $^2T_{1u}$	3.21	09 $^2T_{2u}$	1.82	04 $^2T_{2u}$
		1.60	08 2E_u				
20 Γ_{7u}	26530	47.44	02 $^2A_{2u}$	23.25	07 $^2T_{2u}$	12.17	06 $^2T_{2u}$
		4.10	03 4E_u	2.62	03 $^2T_{2u}$	2.34	09 $^2T_{2u}$
		2.00	11 $^2T_{2u}$	1.78	05 $^4T_{2u}$	1.65	12 $^2T_{2u}$
21 Γ_{7u}	26678	47.38	10 $^2T_{1u}$	13.11	02 $^2A_{1u}$	10.67	12 $^2T_{1u}$
		8.84	09 $^2T_{1u}$	3.52	03 4E_u	2.48	04 $^2A_{1u}$

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		2.15	03 $^4T_{1u}$	1.99	11 $^2T_{1u}$	1.87	07 $^2T_{1u}$
		1.41	04 $^4T_{2u}$	1.31	01 $^2A_{1u}$	1.16	03 $^2T_{1u}$
45 Γ_{8u}	26827	27.42	08 $^2T_{1u}$	14.09	09 $^2T_{1u}$	10.65	07 $^2T_{2u}$
		5.54	04 $^2T_{2u}$	4.81	05 2E_u	3.99	03 4E_u
		3.91	05 $^4T_{2u}$	3.70	12 $^2T_{2u}$	3.38	03 2E_u
		2.96	08 2E_u	2.49	09 2E_u	2.20	07 $^2T_{1u}$
		1.87	03 $^2T_{2u}$	1.37	10 $^2T_{1u}$	1.26	04 $^4T_{2u}$
		1.17	04 2E_u	1.17	02 2E_u	1.12	02 $^2T_{2u}$
		1.09	08 $^2T_{2u}$	1.07	06 $^2T_{1u}$		
46 Γ_{8u}	27214	27.42	09 $^2T_{1u}$	21.10	08 $^2T_{1u}$	6.39	04 $^2T_{2u}$
		6.35	12 $^2T_{2u}$	4.00	08 2E_u	3.98	03 2E_u
		3.40	12 $^2T_{1u}$	2.80	07 $^2T_{1u}$	2.62	05 $^2T_{2u}$
		2.16	04 2E_u	2.13	03 4E_u	1.89	04 $^4T_{2u}$
		1.75	07 $^2T_{2u}$	1.43	10 2E_u	1.39	10 $^2T_{1u}$
		1.23	05 $^4T_{2u}$	1.18	11 $^2T_{2u}$	1.11	10 $^2T_{2u}$
		1.10	11 $^2T_{1u}$				
22 Γ_{6u}	27348	39.76	09 $^2T_{2u}$	27.51	10 $^2T_{2u}$	12.21	01 $^2A_{2u}$
		5.54	03 $^2T_{2u}$	5.10	11 $^2T_{2u}$	4.54	04 $^2T_{2u}$
		1.76	03 4E_u	1.40	05 $^2T_{2u}$		
47 Γ_{8u}	27430	29.59	12 $^2T_{1u}$	15.76	09 2E_u	10.08	08 2E_u
		7.10	12 $^2T_{2u}$	6.66	09 $^2T_{1u}$	4.61	07 $^2T_{1u}$
		2.88	05 $^2T_{2u}$	2.65	11 $^2T_{2u}$	2.08	05 2E_u
		1.99	03 4E_u	1.88	06 2E_u	1.41	05 $^2T_{1u}$
		1.39	03 $^4A_{1u}$	1.31	02 4E_u	1.14	04 $^4T_{2u}$
48 Γ_{8u}	27690	14.88	09 $^2T_{2u}$	14.75	06 $^2T_{1u}$	9.53	06 2E_u
		8.78	08 2E_u	8.61	10 $^2T_{2u}$	6.44	05 $^4T_{2u}$
		5.02	07 2E_u	4.98	03 2E_u	4.57	05 $^2T_{1u}$
		2.72	08 $^2T_{1u}$	2.61	11 $^2T_{1u}$	2.58	11 $^2T_{2u}$
		2.57	04 $^2T_{2u}$	2.52	05 $^2T_{2u}$	2.02	08 $^2T_{2u}$
49 Γ_{8u}	27963	21.78	11 $^2T_{1u}$	15.81	05 $^4T_{2u}$	7.84	09 2E_u
		6.85	05 $^2T_{1u}$	5.41	09 $^2T_{2u}$	4.27	12 $^2T_{2u}$
		4.18	08 2E_u	3.61	05 $^2T_{2u}$	3.57	09 $^2T_{1u}$
		2.93	10 $^2T_{2u}$	2.91	11 $^2T_{2u}$	2.79	05 2E_u
		2.59	03 $^4A_{1u}$	2.44	03 4E_u	2.37	06 2E_u
		1.87	02 4E_u	1.70	13 $^2T_{2u}$	1.41	07 $^2T_{2u}$
		1.03	07 $^2T_{1u}$				

Tabla A.3: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
23 Γ_{6u}	28011	68.35 1.56	08 $^2T_{1u}$ 09 $^2T_{1u}$	21.19	03 $^2A_{1u}$	7.46	08 $^2T_{2u}$
50 Γ_{8u}	28227	47.76 1.74	08 $^2T_{2u}$ 08 $^2T_{1u}$	45.06 1.29	07 2E_u 06 $^2T_{2u}$	1.76	06 2E_u
24 Γ_{6u}	28264	54.43	08 $^2T_{2u}$	23.34	08 $^2T_{1u}$	20.31	03 $^2A_{1u}$
22 Γ_{7u}	28349	30.80 7.37 4.64 1.19	03 $^2A_{2u}$ 13 $^2T_{2u}$ 09 $^2T_{2u}$ 05 $^2T_{2u}$	27.34 5.63 4.28	03 4E_u 11 $^2T_{2u}$ 05 $^4T_{2u}$	8.50 5.62 2.91	10 $^2T_{2u}$ 12 $^2T_{2u}$ 04 $^4T_{2u}$
51 Γ_{8u}	28721	35.88 6.72 4.14	08 2E_u 10 $^2T_{2u}$ 09 2E_u	23.00 6.11 2.88	09 $^2T_{2u}$ 11 $^2T_{2u}$ 08 $^2T_{2u}$	11.70 4.77	08 $^2T_{1u}$ 06 2E_u
52 Γ_{8u}	28952	39.53 6.83 2.61 1.86 1.13	10 $^2T_{2u}$ 03 4E_u 09 2E_u 13 $^2T_{2u}$ 08 $^2T_{1u}$	17.10 4.02 2.24 1.76 1.02	09 $^2T_{2u}$ 10 $^2T_{1u}$ 09 $^2T_{1u}$ 04 2E_u 05 $^2T_{1u}$	7.76 3.91 1.91 1.55 1.01	08 $^2T_{2u}$ 11 $^2T_{1u}$ 11 $^2T_{2u}$ 07 2E_u 06 $^2T_{2u}$
53 Γ_{8u}	29077	19.26 8.76 4.44 2.35 1.86 1.64 1.14	10 $^2T_{2u}$ 10 $^2T_{1u}$ 13 $^2T_{2u}$ 12 $^2T_{2u}$ 07 2E_u 06 2E_u 06 $^2T_{2u}$	11.54 7.82 4.17 2.34 1.76 1.42 1.09	11 $^2T_{1u}$ 11 $^2T_{2u}$ 09 2E_u 03 $^4T_{1u}$ 05 $^2T_{2u}$ 04 2E_u 05 $^2T_{1u}$	10.49 5.31 4.03 2.31 1.67 1.15 1.07	03 4E_u 09 $^2T_{2u}$ 05 2E_u 12 $^2T_{1u}$ 08 $^2T_{2u}$ 06 $^2T_{1u}$ 07 $^2T_{2u}$
23 Γ_{7u}	29153	39.81 4.19 1.75 1.02	12 $^2T_{1u}$ 02 $^2A_{1u}$ 04 $^4T_{2u}$ 05 $^4T_{2u}$	35.02 3.24 1.53	09 $^2T_{1u}$ 03 4E_u 08 $^2T_{2u}$	6.15 2.32 1.45	11 $^2T_{1u}$ 07 $^2T_{1u}$ 08 $^2T_{1u}$
25 Γ_{6u}	29400	47.71 2.74	10 $^2T_{2u}$ 03 $^2A_{2u}$	23.78 2.05	11 $^2T_{2u}$ 12 $^2T_{2u}$	21.07	09 $^2T_{2u}$
54 Γ_{8u}	30771	50.71 4.14 2.19	12 $^2T_{1u}$ 12 $^2T_{2u}$ 07 $^2T_{1u}$	21.78 2.80 1.02	09 2E_u 06 2E_u 04 $^4T_{2u}$	5.79 2.75 1.00	08 2E_u 06 $^2T_{2u}$ 11 $^2T_{2u}$

Tabla A.4: Constantes espectroscópicas del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ correspondientes a las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$ con respecto al estado fundamental $5f^3 - \Gamma_{8u}$, a distintos valores de presión hidrostática. Distancias de equilibrio en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas y transiciones mínimo a mínimo en cm^{-1} . Cálculos SO-CI.

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
1 Γ_{8u}	2.686	311	0	2.662	327	0	2.638	346	0
1 Γ_{8g}	2.666	314	16905	2.646	330	16647	2.623	348	16356
1 Γ_{7g}	2.666	317	17090	2.645	333	16829	2.623	349	16550
2 Γ_{8g}	2.666	315	17241	2.646	333	16985	2.623	350	16713
1 Γ_{6g}	2.667	317	17299	2.646	333	17049	2.624	350	16790
2 Γ_{6g}	2.667	315	18195	2.646	331	17946	2.623	348	17671
3 Γ_{8g}	2.666	314	18284	2.646	332	18028	2.623	351	17745
4 Γ_{8g}	2.668	315	18714	2.647	332	18484	2.624	349	18233
2 Γ_{7g}	2.663	317	19072	2.643	333	18773	2.621	350	18451
5 Γ_{8g}	2.667	316	19175	2.646	333	18934	2.624	350	18672
6 Γ_{8g}	2.665	316	19928	2.645	334	19663	2.623	353	19370
3 Γ_{7g}	2.668	316	19965	2.647	334	19695	2.624	352	19453
3 Γ_{6g}	2.665	316	20356	2.645	334	20089	2.622	353	19784
4 Γ_{7g}	2.664	318	21450	2.644	333	21172	2.622	349	20875
7 Γ_{8g}	2.665	314	21732	2.644	331	21461	2.622	349	21158
4 Γ_{6g}	2.664	319	21859	2.644	332	21579	2.622	347	21278
5 Γ_{7g}	2.664	316	22116	2.643	336	21822	2.621	354	21517
8 Γ_{8g}	2.665	316	22297	2.644	332	22026	2.622	349	21754
5 Γ_{6g}	2.665	315	22302	2.646	331	22076	2.623	344	21765
9 Γ_{8g}	2.665	316	22401	2.644	337	22115	2.622	357	21834
10 Γ_{8g}	2.665	316	22732	2.644	339	22455	2.622	360	22170
6 Γ_{7g}	2.667	316	22940	2.648	330	22743	2.625	343	22477
6 Γ_{6g}	2.666	316	22981	2.646	335	22739	2.623	355	22455
11 Γ_{8g}	2.665	315	23309	2.645	329	23048	2.622	347	22741
12 Γ_{8g}	2.665	316	23337	2.644	334	23060	2.622	353	22759
7 Γ_{7g}	2.665	314	23425	2.645	327	23170	2.622	343	22874
13 Γ_{8g}	2.667	315	23796	2.645	333	23534	2.624	350	23277
7 Γ_{6g}	2.668	315	23917	2.648	329	23706	2.625	345	23449
8 Γ_{7g}	2.666	317	24043	2.645	340	23765	2.622	360	23501
14 Γ_{8g}	2.666	316	24354	2.646	331	24115	2.623	348	23825
15 Γ_{8g}	2.666	314	24701	2.646	328	24464	2.623	345	24179
8 Γ_{6g}	2.665	315	24962	2.644	339	24671	2.622	360	24380
16 Γ_{8g}	2.665	316	25026	2.645	336	24747	2.622	355	24456
17 Γ_{8g}	2.664	316	25353	2.643	335	25055	2.621	352	24762
9 Γ_{6g}	2.665	314	25469	2.643	332	25174	2.621	350	24864
9 Γ_{7g}	2.665	315	25508	2.644	330	25237	2.622	347	24939
18 Γ_{8g}	2.666	314	25729	2.646	325	25505	2.623	341	25200
10 Γ_{6g}	2.664	316	25848	2.643	331	25562	2.622	347	25270

Tabla A.4: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	ω_{a1g}	T_e	R_e	ω_{a1g}	T_e	R_e	ω_{a1g}	T_e
19 Γ_{8g}	2.664	316	26212	2.644	331	25942	2.622	349	25642
10 Γ_{7g}	2.665	316	26218	2.645	326	25976	2.623	341	25688
11 Γ_{7g}	2.663	317	26380	2.643	334	26088	2.621	352	25780
20 Γ_{8g}	2.665	315	26416	2.645	328	26166	2.623	342	25882
21 Γ_{8g}	2.665	316	26652	2.646	327	26422	2.623	343	26136
11 Γ_{6g}	2.664	317	26834	2.644	339	26555	2.621	361	26236
22 Γ_{8g}	2.665	316	26933	2.645	330	26685	2.622	347	26378
23 Γ_{8g}	2.664	316	27040	2.644	330	26771	2.621	346	26461
12 Γ_{7g}	2.664	315	27129	2.644	337	26838	2.621	356	26546
24 Γ_{8g}	2.664	317	27130	2.644	337	26840	2.621	355	26543
12 Γ_{6g}	2.665	316	27246	2.645	337	26985	2.621	358	26689
25 Γ_{8g}	2.664	317	27367	2.644	334	27085	2.621	353	26770
26 Γ_{8g}	2.666	316	27546	2.644	334	27267	2.623	350	27016
27 Γ_{8g}	2.666	316	27687	2.645	337	27414	2.622	356	27144
13 Γ_{6g}	2.664	317	27726	2.645	342	27457	2.621	367	27132
13 Γ_{7g}	2.664	316	27899	2.644	326	27634	2.622	341	27322
14 Γ_{7g}	2.663	316	27983	2.643	330	27704	2.621	346	27390
14 Γ_{6g}	2.664	314	28135	2.644	342	27844	2.620	366	27534
28 Γ_{8g}	2.666	316	28139	2.645	329	27886	2.623	344	27631
29 Γ_{8g}	2.664	315	28316	2.642	337	28008	2.621	354	27744
15 Γ_{7g}	2.666	313	28485	2.645	328	28222	2.622	343	27932
16 Γ_{7g}	2.662	320	28571	2.643	340	28270	2.621	359	27962
30 Γ_{8g}	2.665	315	28576	2.644	332	28314	2.622	351	28021
31 Γ_{8g}	2.663	316	28723	2.643	336	28431	2.620	357	28110
32 Γ_{8g}	2.665	314	28934	2.643	335	28651	2.622	351	28396
17 Γ_{7g}	2.662	316	28974	2.642	338	28661	2.620	357	28344
15 Γ_{6g}	2.665	317	29033	2.644	341	28738	2.622	361	28483
33 Γ_{8g}	2.664	315	29403	2.642	332	29105	2.621	348	28828
34 Γ_{8g}	2.664	315	29504	2.644	328	29254	2.621	344	28942
35 Γ_{8g}	2.663	315	29615	2.642	338	29304	2.621	359	28989
16 Γ_{6g}	2.665	314	29620	2.645	331	29362	2.621	351	29033
17 Γ_{6g}	2.667	319	29660	2.649	332	29469	2.624	349	29178
18 Γ_{7g}	2.665	315	29665	2.644	338	29384	2.621	357	29107
36 Γ_{8g}	2.664	317	29795	2.644	334	29537	2.622	351	29253
18 Γ_{6g}	2.663	313	29973	2.643	334	29688	2.619	355	29343
19 Γ_{7g}	2.662	316	30098	2.642	335	29802	2.620	352	29490
19 Γ_{6g}	2.664	317	30191	2.643	340	29896	2.621	360	29602
37 Γ_{8g}	2.664	316	30209	2.644	329	29953	2.621	347	29635
20 Γ_{7g}	2.664	315	30283	2.644	330	30000	2.621	347	29696
38 Γ_{8g}	2.663	315	30348	2.643	331	30061	2.620	349	29744
39 Γ_{8g}	2.664	316	30439	2.643	337	30156	2.621	357	29852
40 Γ_{8g}	2.664	317	30585	2.641	340	30247	2.621	355	30008

Tabla A.4: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
21 Γ_{7g}	2.664	316	30660	2.645	324	30427	2.622	336	30136
20 Γ_{6g}	2.665	315	30738	2.641	338	30395	2.621	350	30184
22 Γ_{7g}	2.664	317	30893	2.644	329	30633	2.622	345	30334
41 Γ_{8g}	2.663	312	30977	2.644	329	30719	2.619	349	30372
42 Γ_{8g}	2.663	320	30999	2.646	333	30776	2.621	353	30417
23 Γ_{7g}	2.664	315	31378	2.644	328	31122	2.622	344	30827
43 Γ_{8g}	2.663	316	31399	2.644	325	31155	2.621	339	30846
21 Γ_{6g}	2.665	315	31455	2.642	330	31162	2.621	344	30910
22 Γ_{6g}	2.663	318	31603	2.645	335	31350	2.621	356	31020
44 Γ_{8g}	2.664	313	31696	2.643	326	31436	2.620	342	31112
45 Γ_{8g}	2.662	319	31723	2.643	331	31458	2.621	348	31138
24 Γ_{7g}	2.663	318	32023	2.644	324	31773	2.621	337	31465
23 Γ_{6g}	2.665	317	32070	2.645	327	31824	2.622	341	31536
46 Γ_{8g}	2.663	312	32198	2.643	324	31934	2.620	341	31592
47 Γ_{8g}	2.663	317	32260	2.644	326	32017	2.621	342	31689
24 Γ_{6g}	2.664	315	32295	2.645	330	32045	2.621	349	31723
48 Γ_{8g}	2.663	318	32342	2.644	329	32093	2.622	344	31786
49 Γ_{8g}	2.665	319	32409	2.646	333	32172	2.622	352	31859
25 Γ_{7g}	2.663	315	32502	2.643	326	32244	2.621	341	31939
25 Γ_{6g}	2.665	316	32721	2.646	322	32524	2.622	336	32220
50 Γ_{8g}	2.663	314	32888	2.642	334	32593	2.620	352	32304
26 Γ_{7g}	2.662	315	33242	2.643	316	32998	2.620	325	32663
51 Γ_{8g}	2.664	316	33757	2.644	314	33535	2.622	322	33256
26 Γ_{6g}	2.663	316	34017	2.644	326	33781	2.621	341	33472
52 Γ_{8g}	2.662	313	34259	2.639	310	33963	2.620	314	33695
27 Γ_{6g}	2.664	316	34302	2.643	331	34019	2.621	347	33726
53 Γ_{8g}	2.662	315	34477	2.642	310	34239	2.620	317	33912
27 Γ_{7g}	2.662	314	34591	2.642	316	34332	2.619	328	33984
54 Γ_{8g}	2.662	314	34594	2.641	334	34290	2.619	351	33984
28 Γ_{6g}	2.663	314	34688	2.638	375	34212	2.619	399	34041
55 Γ_{8g}	2.662	316	34772	2.644	331	34523	2.620	351	34159
28 Γ_{7g}	2.665	315	34843	2.645	328	34602	2.621	342	34331
56 Γ_{8g}	2.662	315	35160	2.641	331	34857	2.620	347	34539
57 Γ_{8g}	2.663	314	35469	2.641	329	35169	2.620	342	34887
29 Γ_{7g}	2.661	313	35585	2.641	325	35288	2.618	340	34928
58 Γ_{8g}	2.665	312	35662	2.644	329	35409	2.621	345	35132
59 Γ_{8g}	2.662	314	35876	2.643	337	35610	2.619	363	35244
29 Γ_{6g}	2.664	318	36084	2.639	343	35710	2.622	353	35551
30 Γ_{7g}	2.662	314	36111	2.643	314	35873	2.620	324	35536
60 Γ_{8g}	2.663	316	36332	2.640	337	35996	2.620	351	35761
61 Γ_{8g}	2.662	313	36509	2.645	329	36280	2.619	352	35909
62 Γ_{8g}	2.664	315	36675	2.645	330	36440	2.621	349	36143

Tabla A.4: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
30 Γ_{6g}	2.666	310	36780	2.633	337	35996	2.625	360	36221
31 Γ_{7g}	2.663	315	36816	2.644	309	36611	2.621	316	36286
32 Γ_{7g}	2.663	313	36912	2.643	330	36654	2.620	347	36375
63 Γ_{8g}	2.662	313	37006	2.641	334	36715	2.619	352	36407
64 Γ_{8g}	2.662	316	37133	2.643	335	36889	2.619	359	36523
31 Γ_{6g}	2.661	315	37286	2.637	354	36846	2.618	372	36627
33 Γ_{7g}	2.662	315	37406	2.641	335	37111	2.619	353	36808
65 Γ_{8g}	2.662	313	37457	2.641	341	37138	2.619	363	36835
66 Γ_{8g}	2.663	316	37624	2.644	339	37357	2.620	363	37038
32 Γ_{6g}	2.663	312	37719	2.642	340	37414	2.620	361	37137
67 Γ_{8g}	2.663	314	37927	2.642	350	37612	2.619	380	37300
33 Γ_{6g}	2.664	310	38105	2.641	351	37771	2.619	379	37506
68 Γ_{8g}	2.662	312	38441	2.644	337	38199	2.619	365	37817
34 Γ_{6g}	2.661	312	38763	2.641	343	38444	2.618	371	38097
34 Γ_{7g}	2.663	312	38804	2.644	306	38601	2.621	311	38277
35 Γ_{6g}	2.661	317	38897	2.642	354	38560	2.618	383	38233
69 Γ_{8g}	2.662	310	38913	2.640	340	38588	2.619	360	38309
70 Γ_{8g}	2.663	313	39232	2.641	338	38929	2.619	358	38642
35 Γ_{7g}	2.662	311	39262	2.643	310	39012	2.619	319	38656
36 Γ_{6g}	2.663	314	39377	2.645	345	39124	2.619	379	38735
71 Γ_{8g}	2.663	312	39500	2.645	336	39275	2.619	365	38886
37 Γ_{6g}	2.662	315	39748	2.642	365	39403	2.618	403	39075
36 Γ_{7g}	2.664	314	40013	2.645	309	39813	2.622	320	39496
72 Γ_{8g}	2.663	314	40106	2.639	344	39746	2.620	358	39537
73 Γ_{8g}	2.661	313	40317	2.646	338	40093	2.618	372	39644
37 Γ_{7g}	2.666	309	40424	2.646	309	40252	2.622	319	39970
38 Γ_{7g}	2.662	309	41001	2.644	304	40823	2.622	308	40513
74 Γ_{8g}	2.661	305	41128	2.639	335	40773	2.616	360	40396
75 Γ_{8g}	2.662	310	41400	2.647	322	41233	2.618	348	40772
39 Γ_{7g}	2.666	324	41842	2.647	317	41653	2.623	332	41362
38 Γ_{6g}	2.664	308	42017	2.630	340	41449	2.621	323	41503
76 Γ_{8g}	2.659	326	42089	2.645	315	41935	2.626	328	41657
77 Γ_{8g}	2.661	307	42690	2.640	314	42383	2.619	328	42027
39 Γ_{6g}	2.662	316	42817	2.637	355	42389	2.620	368	42254
40 Γ_{7g}	2.666	315	42879	2.647	309	42706	2.623	317	42420
78 Γ_{8g}	2.662	309	42959	2.637	335	42569	2.620	345	42363
79 Γ_{8g}	2.667	310	43129	2.644	320	42910	2.621	336	42652
40 Γ_{6g}	2.661	314	43427	2.643	347	43138	2.619	377	42836
41 Γ_{7g}	2.662	305	43533	2.643	295	43342	2.619	293	42979
80 Γ_{8g}	2.669	292	43642	2.643	300	43452	2.622	296	43250
41 Γ_{6g}	2.668	298	43805	2.645	337	43543	2.617	374	43189
81 Γ_{8g}	2.668	307	43872	2.643	310	43675	2.621	316	43441

Tabla A.4: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	ω_{a1g}	T_e	R_e	ω_{a1g}	T_e	R_e	ω_{a1g}	T_e
82 Γ_{8g}	2.672	308	43985	2.644	304	43909	2.621	326	43553
42 Γ_{6g}	2.661	322	44019	2.648	359	43786	2.621	401	43343
83 Γ_{8g}	2.669	313	44303	2.639	329	44078	2.620	339	43826
42 Γ_{7g}	2.662	322	44461	2.644	316	44239	2.621	336	43894
84 Γ_{8g}	2.673	319	44542	2.648	325	44513	2.617	355	44019
85 Γ_{8g}	2.691	393	44940	2.647	305	45306	2.620	287	45253
86 Γ_{8g}	2.687	380	45141	2.642	320	45481	2.626	326	45307
43 Γ_{7g}	2.664	302	45453	2.645	297	45321	2.621	292	45041
87 Γ_{8g}	2.699	315	46398	2.631	291	47047	2.623	255	47023
44 Γ_{7g}	2.663	284	46440	2.643	283	46298	2.622	303	45931
43 Γ_{6g}	2.658	291	46516	2.626	311	45973	2.625	439	45505
45 Γ_{7g}	2.658	295	46797	2.639	300	46595	2.619	339	46192
88 Γ_{8g}	2.695	294	47121	2.638	296	47301	2.623	316	47194
89 Γ_{8g}	2.701	337	47667	2.682	268	48461	2.669	315	49053
46 Γ_{7g}	2.704	362	47992	2.689	369	48603	2.676	339	49455
44 Γ_{6g}	2.700	280	48060	2.625	467	47237	2.627	434	47789
90 Γ_{8g}	2.702	334	48107	2.683	333	48749	2.653	333	49206
91 Γ_{8g}	2.707	354	48387	2.686	319	49433	2.651	373	49782
45 Γ_{6g}	2.698	287	48811	2.675	347	49136	2.639	431	49016
92 Γ_{8g}	2.701	335	49029	2.668	336	49982	2.653	389	50128
46 Γ_{6g}	2.683	342	49096	2.667	387	49310	2.651	447	49938
47 Γ_{6g}	2.687	344	49575	2.675	423	49765	2.644	455	50568
93 Γ_{8g}	2.695	321	49812	2.669	365	50381	2.644	385	50981
47 Γ_{7g}	2.720	353	49841	2.710	347	50680	2.709	443	50561
94 Γ_{8g}	2.694	326	50142	2.675	377	50544	2.645	402	51305
48 Γ_{7g}	2.722	326	50707	2.703	343	51414	2.706	420	51480
95 Γ_{8g}	2.693	338	50765	2.676	354	51409	2.653	363	52362
48 Γ_{6g}	2.698	313	51144	2.678	365	51568	2.646	427	52308
96 Γ_{8g}	2.695	339	51282	2.676	395	52078	2.656	386	52797
97 Γ_{8g}	2.705	333	52196	2.686	356	53174	2.662	346	54301
49 Γ_{6g}	2.696	316	52244	2.675	381	52698	2.648	387	53932
49 Γ_{7g}	2.731	349	52285	2.720	380	53134	2.715	469	52994
98 Γ_{8g}	2.709	321	52776	2.690	337	53759	2.665	338	54744
99 Γ_{8g}	2.716	327	53062	2.694	341	53967	2.666	337	54977
50 Γ_{6g}	2.698	291	53305	2.678	372	53752	2.653	373	54977
50 Γ_{7g}	2.725	322	53319	2.703	336	54121	2.707	403	54519
100 Γ_{8g}	2.710	316	53431	2.688	345	54165	2.665	348	55314
101 Γ_{8g}	2.721	329	53691	2.699	311	55006	2.677	343	55861
51 Γ_{6g}	2.695	305	53850	2.676	368	54307	2.653	376	55636
102 Γ_{8g}	2.720	314	54187	2.698	323	55033	2.671	342	56038
103 Γ_{8g}	2.713	318	54346	2.696	314	55488	2.672	340	56251
51 Γ_{7g}	2.730	320	54478	2.712	337	55347	2.696	343	56004

Tabla A.4: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	ω_{a1g}	T_e	R_e	ω_{a1g}	T_e	R_e	ω_{a1g}	T_e
52 Γ_{6g}	2.705	273	54687	2.685	321	55411	2.664	375	56287
104 Γ_{8g}	2.714	300	54792	2.700	307	55788	2.674	338	56457
105 Γ_{8g}	2.719	313	54916	2.703	312	56066	2.678	327	56950
52 Γ_{7g}	2.731	321	55064	2.710	331	55933	2.695	356	56585
106 Γ_{8g}	2.722	313	55141	2.705	314	56226	2.681	337	57179
53 Γ_{6g}	2.699	282	55193	2.679	319	56081	2.651	350	57140
53 Γ_{7g}	2.726	324	55295	2.713	351	56127	2.690	356	56970
54 Γ_{6g}	2.702	296	55377	2.686	314	56397	2.662	350	57361
107 Γ_{8g}	2.708	305	55543	2.690	300	56676	2.669	330	57657
55 Γ_{6g}	2.713	303	55707	2.689	312	56588	2.661	369	57538
108 Γ_{8g}	2.710	315	55748	2.690	324	56795	2.664	325	57908
109 Γ_{8g}	2.715	332	55866	2.692	322	57087	2.661	344	58101
54 Γ_{7g}	2.721	322	55946	2.706	336	56765	2.685	309	57626
56 Γ_{6g}	2.704	296	56151	2.685	317	56973	2.658	365	58069
110 Γ_{8g}	2.715	323	56180	2.691	329	57241	2.670	338	58334
57 Γ_{6g}	2.707	309	56339	2.682	339	57320	2.657	372	58423
111 Γ_{8g}	2.718	320	56448	2.696	321	57594	2.667	337	58661
55 Γ_{7g}	2.716	295	56533	2.700	311	57462	2.676	288	58497
56 Γ_{7g}	2.715	315	56856	2.691	325	57855	2.676	300	58996
112 Γ_{8g}	2.715	303	56883	2.696	317	57866	2.670	336	58877
58 Γ_{6g}	2.716	298	57014	2.685	327	57931	2.662	369	58916
113 Γ_{8g}	2.718	311	57077	2.696	319	58060	2.674	336	59056
114 Γ_{8g}	2.715	297	57438	2.690	318	58311	2.662	349	59298
57 Γ_{7g}	2.726	309	57496	2.702	329	58377	2.674	327	59437
115 Γ_{8g}	2.712	306	57543	2.689	333	58443	2.664	332	59563
116 Γ_{8g}	2.713	304	57738	2.686	334	58635	2.664	339	59780
59 Γ_{6g}	2.716	286	57773	2.690	330	58521	2.663	372	59605
58 Γ_{7g}	2.732	323	57916	2.704	329	58727	2.676	335	59748
117 Γ_{8g}	2.718	309	58004	2.694	319	59095	2.668	338	60048
118 Γ_{8g}	2.721	311	58266	2.693	321	59351	2.671	352	60243
59 Γ_{7g}	2.725	324	58280	2.706	334	59192	2.685	351	59999
60 Γ_{6g}	2.713	296	58455	2.689	334	59184	2.663	359	60273
119 Γ_{8g}	2.715	309	58572	2.693	330	59448	2.669	346	60466
61 Γ_{6g}	2.716	297	58789	2.692	322	59572	2.663	370	60505
120 Γ_{8g}	2.715	302	58816	2.692	328	59692	2.669	343	60733
60 Γ_{7g}	2.730	321	58997	2.710	337	59872	2.696	361	60697
121 Γ_{8g}	2.719	306	59005	2.693	326	59912	2.666	356	60899
122 Γ_{8g}	2.722	309	59243	2.696	316	60286	2.670	334	61324
61 Γ_{7g}	2.723	331	59271	2.704	334	60248	2.690	354	61052
62 Γ_{6g}	2.719	290	59303	2.693	303	60171	2.665	377	61109
123 Γ_{8g}	2.720	297	59540	2.692	317	60518	2.670	340	61459
62 Γ_{7g}	2.727	334	59680	2.703	343	60574	2.680	354	61412

Tabla A.4: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	ω_{a1g}	T_e	R_e	ω_{a1g}	T_e	R_e	ω_{a1g}	T_e
63 Γ_{6g}	2.709	292	59748	2.681	343	60588	2.658	399	61570
124 Γ_{8g}	2.718	303	59851	2.691	322	60766	2.667	340	61761
125 Γ_{8g}	2.712	294	60089	2.685	332	60931	2.660	353	62017
126 Γ_{8g}	2.700	325	60367	2.681	320	61794	2.654	332	62923
63 Γ_{7g}	2.714	327	60856	2.704	321	61854	2.706	391	62448
127 Γ_{8g}	2.704	296	61024	2.682	305	62128	2.654	337	63183
64 Γ_{6g}	2.702	283	61086	2.677	323	61982	2.654	373	62958
128 Γ_{8g}	2.699	300	61207	2.682	309	62363	2.654	331	63391
129 Γ_{8g}	2.712	304	61554	2.686	316	62524	2.653	336	63506
65 Γ_{6g}	2.706	300	61656	2.669	355	62499	2.656	359	63698
130 Γ_{8g}	2.711	299	61804	2.688	298	62950	2.666	340	63836
64 Γ_{7g}	2.714	288	61860	2.703	317	62708	2.689	322	63274
131 Γ_{8g}	2.709	294	62065	2.681	306	63083	2.666	337	63993
132 Γ_{8g}	2.710	301	62220	2.681	305	63200	2.667	320	64297
65 Γ_{7g}	2.720	298	62246	2.707	324	63050	2.670	296	64033
133 Γ_{8g}	2.712	298	62473	2.685	314	63413	2.659	341	64412
134 Γ_{8g}	2.711	309	62531	2.687	321	63508	2.663	337	64672
66 Γ_{6g}	2.695	284	62534	2.677	314	63397	2.652	345	64546
135 Γ_{8g}	2.712	305	62813	2.688	322	63758	2.661	350	64835
136 Γ_{8g}	2.715	314	62919	2.686	318	64073	2.666	346	65038
67 Γ_{6g}	2.708	278	62991	2.679	308	63945	2.661	355	64991
68 Γ_{6g}	2.705	303	63128	2.672	356	64034	2.655	362	65238
66 Γ_{7g}	2.736	312	63176	2.686	317	63586	2.669	276	64912
137 Γ_{8g}	2.707	307	63281	2.684	321	64418	2.671	324	65606
67 Γ_{7g}	2.727	328	63468	2.703	322	64409	2.676	332	65335
138 Γ_{8g}	2.711	387	63569	2.688	315	64702	2.664	342	65737
68 Γ_{7g}	2.723	323	63636	2.702	330	64501	2.677	345	65474
139 Γ_{8g}	2.710	297	63653	2.690	319	64865	2.660	372	65902
140 Γ_{8g}	2.712	321	64034	2.692	326	65090	2.664	340	65922
69 Γ_{6g}	2.711	270	64043	2.681	327	64793	2.660	372	65902
70 Γ_{6g}	2.698	282	64428	2.673	335	65205	2.650	363	66439
141 Γ_{8g}	2.702	320	64476	2.689	315	65600	2.651	330	67024
69 Γ_{7g}	2.711	305	64541	2.707	328	65331	2.683	289	66421
71 Γ_{6g}	2.692	288	64919	2.672	346	65735	2.647	362	66975
142 Γ_{8g}	2.700	307	64920	2.695	305	66186	2.648	344	67296
70 Γ_{7g}	2.718	320	64974	2.697	327	65803	2.683	319	66865
71 Γ_{7g}	2.718	326	65158	2.692	324	66236	2.661	313	67403
72 Γ_{6g}	2.691	294	65319	2.677	315	66554	2.654	369	67613
143 Γ_{8g}	2.706	306	65334	2.699	315	66634	2.664	324	67898
144 Γ_{8g}	2.708	299	65786	2.692	316	66903	2.660	321	68075
145 Γ_{8g}	2.706	295	66046	2.691	313	67201	2.660	325	68281
146 Γ_{8g}	2.704	330	66092	2.691	311	67477	2.667	291	68684

Tabla A.4: continuación

Estado	P = 1 bar			P = 13.2 kbar			P = 26 kbar		
	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
73 Γ_{6g}	2.685	318	66167	2.671	332	67460	2.650	353	68584
72 Γ_{7g}	2.710	305	66213	2.694	341	66377	2.667	328	67659
73 Γ_{7g}	2.704	316	66594	2.704	332	67298	2.652	296	68782
147 Γ_{8g}	2.711	317	66659	2.691	324	67696	2.661	320	68875
74 Γ_{6g}	2.685	311	66794	2.664	409	67526	2.643	388	68803
148 Γ_{8g}	2.713	306	67106	2.697	312	68188	2.669	343	69167
74 Γ_{7g}	2.710	300	67161	2.698	303	68301	2.673	290	69233
75 Γ_{6g}	2.692	306	67457	2.682	319	68941	2.653	359	70033
149 Γ_{8g}	2.710	288	67653	2.698	321	68382	2.667	348	69402
75 Γ_{7g}	2.712	311	67639	2.699	317	68274	2.680	311	69582
150 Γ_{8g}	2.722	314	67849	2.693	314	68780	2.663	319	69885
76 Γ_{6g}	2.683	337	67986	2.676	347	69340	2.654	417	70258
151 Γ_{8g}	2.720	321	68018	2.688	329	69067	2.664	337	70160
152 Γ_{8g}	2.719	313	68391	2.688	323	69413	2.662	351	70378

Tabla A.5: Análisis de las funciones de onda espín-órbita en términos de las funciones independientes del espín correspondientes a los estados de las configuraciones $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ y $5f^27s^1$, en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ a presión atmosférica. Sólo se muestran las contribuciones mayores de 5 %. Energías en cm^{-1} con respecto al estado fundamental $5f^3 - 1\Gamma_{8u}$.

Estado	Energía	Porcentaje					
1 Γ_{8g}	16905	29.30	01 $^4T_{2g}$	16.66	01 $^4A_{2g}$	15.16	01 4E_g
		7.60	01 $^2T_{2g}$	6.51	02 $^4T_{1g}$		
1 Γ_{7g}	17090	43.37	02 $^4T_{2g}$	16.28	01 4E_g	9.77	02 $^2T_{2g}$
		9.04	01 $^2A_{2g}$	7.43	01 $^4T_{1g}$		
2 Γ_{8g}	17241	15.03	01 $^4T_{1g}$	12.72	02 $^4T_{2g}$	10.65	02 $^4T_{1g}$
		8.26	02 $^2T_{2g}$	8.10	01 4E_g	6.94	02 2E_g
		6.75	01 $^4T_{2g}$	6.52	03 $^4T_{1g}$		
1 Γ_{6g}	17299	21.61	01 $^4T_{1g}$	18.71	02 $^4T_{1g}$	17.35	01 $^4T_{2g}$
		15.98	01 4E_g	5.56	02 4E_g		
2 Γ_{6g}	18195	27.62	02 4E_g	22.37	03 $^4T_{2g}$	13.92	01 $^4T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		7.88	01 $^4T_{1g}$	6.62	02 $^4T_{1g}$	5.89	03 $^2T_{1g}$
		5.07	05 $^2T_{1g}$				
3 Γ_{8g}	18284	17.11	02 4E_g	11.83	01 $^4T_{2g}$	7.48	01 2E_g
		6.85	03 $^4T_{2g}$	6.39	03 $^2T_{1g}$	5.74	01 $^2T_{2g}$
		5.33	01 $^4A_{2g}$	5.08	01 $^4T_{1g}$		
4 Γ_{8g}	18714	18.00	01 $^2T_{1g}$	12.18	03 $^4T_{2g}$	11.03	01 2E_g
		10.67	02 $^4T_{1g}$	7.47	04 $^2T_{1g}$	5.80	04 $^4T_{2g}$
2 Γ_{7g}	19072	16.12	03 $^4T_{1g}$	15.97	03 4E_g	13.70	01 $^4T_{1g}$
		10.81	04 $^4T_{1g}$	10.69	01 4E_g	8.77	02 $^4T_{2g}$
5 Γ_{8g}	19173	20.14	01 $^2T_{1g}$	8.28	01 $^2T_{2g}$	7.19	01 $^4A_{1g}$
		7.19	03 $^4T_{1g}$	6.93	01 $^4T_{1g}$	6.32	04 $^2T_{1g}$
		6.26	02 $^4T_{1g}$	5.13	03 4E_g		
6 Γ_{8g}	19928	14.43	04 $^4T_{1g}$	13.86	03 $^4T_{2g}$	9.28	03 4E_g
		7.13	03 $^4T_{1g}$	5.22	02 $^4T_{2g}$		
3 Γ_{7g}	19965	23.97	03 $^2T_{2g}$	17.95	03 $^4T_{1g}$	7.64	02 4E_g
		7.04	04 $^4T_{2g}$	6.75	01 $^4T_{1g}$	5.81	02 $^2A_{2g}$
3 Γ_{6g}	20356	17.76	03 4E_g	15.88	02 $^4T_{1g}$	10.53	03 $^4T_{1g}$
		8.85	02 $^2T_{1g}$	8.14	07 $^2T_{1g}$	5.19	02 $^2A_{1g}$
		5.07	03 $^4T_{2g}$				
4 Γ_{7g}	21450	20.41	01 $^4T_{2g}$	19.99	02 $^4T_{2g}$	17.82	01 4E_g
		11.70	02 $^4T_{1g}$	10.03	01 $^2T_{2g}$		
7 Γ_{8g}	21732	22.08	01 $^4T_{1g}$	19.95	02 $^4T_{2g}$	9.56	01 $^4T_{2g}$
		8.37	01 $^4A_{2g}$	7.79	02 $^4T_{1g}$	7.27	02 $^2T_{1g}$
		5.82	02 4E_g				
4 Γ_{6g}	21859	35.02	01 4E_g	13.94	03 $^4T_{2g}$	8.59	02 $^4T_{1g}$
		6.75	02 $^4T_{2g}$	6.33	01 $^4T_{1g}$	5.02	01 $^4T_{2g}$
5 Γ_{7g}	22116	26.84	04 $^4T_{1g}$	16.14	03 4E_g	11.06	01 $^4T_{1g}$
		7.34	02 $^4T_{1g}$	6.83	02 $^4T_{2g}$		
8 Γ_{8g}	22297	14.92	04 $^4T_{2g}$	9.82	06 $^4T_{1g}$	8.17	01 $^2T_{2g}$
		6.90	04 $^4T_{1g}$	6.66	03 2E_g	6.10	03 $^4T_{1g}$
		5.58	01 2E_g				

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
5 Γ_{6g}	22302	38.94 5.98	05 $^4T_{1g}$ 03 $^2A_{1g}$	15.09	01 $^4T_{1g}$	6.97	05 $^4T_{2g}$
9 Γ_{8g}	22401	15.80 6.16 5.19	03 $^4T_{1g}$ 04 $^4T_{1g}$ 02 $^4T_{2g}$	7.51 5.66 5.15	04 $^4T_{2g}$ 03 4E_g 05 $^4T_{2g}$	6.42 5.61	03 $^4T_{2g}$ 01 $^4A_{1g}$
10 Γ_{8g}	22732	16.26 9.23	04 $^4T_{2g}$ 02 $^4A_{2g}$	12.20 8.71	04 $^4T_{1g}$ 01 $^2T_{2g}$	9.93 6.99	01 $^4T_{1g}$ 03 $^4T_{2g}$
6 Γ_{7g}	22940	20.05 7.10 5.22	06 $^4T_{1g}$ 02 $^2A_{2g}$ 05 4E_g	17.65 6.83	04 4E_g 04 $^4T_{1g}$	12.74 6.50	07 $^4T_{1g}$ 08 $^2T_{2g}$
6 Γ_{6g}	22981	18.19 7.44 5.03	05 $^4T_{2g}$ 02 $^2T_{1g}$ 05 $^4T_{1g}$	12.02 6.78	08 $^2T_{1g}$ 05 4E_g	10.92 5.73	03 4E_g 03 $^2T_{1g}$
11 Γ_{8g}	23309	20.04 6.86 5.28	01 $^4T_{2g}$ 01 4E_g 02 4E_g	8.56 6.68	01 $^2T_{2g}$ 01 $^4T_{1g}$	7.13 5.52	02 $^2T_{1g}$ 01 $^4A_{2g}$
12 Γ_{8g}	23337	13.78 5.87	03 4E_g 01 2E_g	11.82 5.21	04 $^4T_{1g}$ 01 $^2T_{1g}$	7.17 5.07	05 $^4T_{2g}$ 02 $^4T_{2g}$
7 Γ_{7g}	23425	22.64 8.88	01 $^2T_{2g}$ 02 $^2T_{2g}$	21.12 7.94	01 $^4T_{2g}$ 01 $^2A_{2g}$	21.02	02 4E_g
13 Γ_{8g}	23796	19.62 8.50	03 $^4T_{2g}$ 01 $^2T_{1g}$	17.67 5.10	02 $^4T_{1g}$ 02 4E_g	9.02	01 2E_g
7 Γ_{6g}	23917	21.64 9.06 6.63	01 $^2T_{1g}$ 02 $^2T_{1g}$ 05 $^4T_{2g}$	12.02 7.69	01 $^4T_{1g}$ 03 $^4T_{2g}$	9.74 7.43	05 $^4T_{1g}$ 02 $^4T_{2g}$
08 Γ_{7g}	24043	12.31 8.15 5.21	06 $^4T_{2g}$ 02 4E_g 05 $^2T_{2g}$	9.99 7.33	04 4E_g 06 $^4T_{1g}$	8.71 6.36	02 $^2A_{2g}$ 04 $^4T_{2g}$
14 Γ_{8g}	24354	16.89 8.58 5.33	03 $^4T_{1g}$ 05 $^4T_{1g}$ 02 $^4T_{2g}$	10.67 6.31	04 $^4T_{1g}$ 05 $^4T_{2g}$	9.17 5.58	02 $^2T_{1g}$ 06 $^4T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
15 Γ_{8g}	24701	18.92	06 $^4T_{1g}$	10.43	01 $^4T_{1g}$	7.27	02 $^4T_{2g}$
		6.51	02 $^4A_{1g}$	6.39	01 $^2T_{2g}$	5.88	07 $^4T_{1g}$
08 Γ_{6g}	24962	20.40	04 $^4T_{2g}$	14.93	01 $^4T_{1g}$	11.46	03 $^4T_{1g}$
		9.08	01 $^2T_{1g}$	6.54	04 4E_g		
16 Γ_{8g}	25026	10.38	01 $^4A_{1g}$	10.33	02 4E_g	8.71	06 $^4T_{2g}$
		8.24	02 $^4A_{2g}$	7.09	01 $^2T_{1g}$	5.84	03 4E_g
		5.17	03 $^4T_{1g}$				
17 Γ_{8g}	25353	16.70	01 $^4T_{2g}$	11.89	01 4E_g	9.23	03 $^4T_{2g}$
		7.67	01 $^4A_{2g}$	7.39	06 $^2T_{1g}$		
09 Γ_{6g}	25469	16.08	02 $^2T_{1g}$	14.27	04 4E_g	13.07	05 $^4T_{2g}$
		11.06	03 $^4T_{2g}$	7.06	01 4E_g	6.84	01 $^2T_{1g}$
		5.37	05 $^4T_{1g}$				
09 Γ_{7g}	25508	22.25	02 4E_g	22.10	01 $^4T_{2g}$	11.83	04 $^4T_{2g}$
		5.73	01 4E_g				
18 Γ_{8g}	25729	14.74	06 $^4T_{1g}$	9.01	05 $^4T_{1g}$	6.44	02 $^4A_{1g}$
		5.88	01 $^2T_{2g}$	5.68	04 $^4T_{2g}$	5.47	03 $^2T_{2g}$
10 Γ_{6g}	25848	15.85	06 $^4T_{1g}$	12.62	03 4E_g	8.53	01 $^2A_{1g}$
		7.88	03 $^4T_{1g}$	6.01	02 $^4T_{2g}$	5.78	03 $^2T_{1g}$
		5.60	02 $^2T_{1g}$				
19 Γ_{8g}	26212	14.15	03 $^4A_{2g}$	13.48	03 $^4T_{1g}$	9.55	06 $^4T_{2g}$
		8.07	02 $^4T_{2g}$	6.27	04 $^2T_{1g}$	5.96	02 $^4T_{1g}$
10 Γ_{7g}	26218	15.91	03 $^4T_{2g}$	7.98	03 $^4T_{1g}$	7.69	04 $^4T_{1g}$
		7.17	04 $^4T_{2g}$	7.04	02 $^2A_{2g}$	6.82	01 $^4T_{2g}$
		6.79	06 $^4T_{1g}$	6.17	06 $^4T_{2g}$	5.60	02 4E_g
11 Γ_{7g}	26380	24.87	02 $^4T_{1g}$	7.60	03 $^2A_{2g}$	6.59	05 4E_g
		6.35	01 4E_g				
20 Γ_{8g}	26416	7.91	03 $^4A_{2g}$	7.69	05 $^4T_{1g}$	7.59	04 $^2T_{1g}$
		6.71	01 2E_g	6.65	01 $^4T_{1g}$	5.97	01 $^4A_{1g}$
		5.91	04 2E_g	5.38	03 $^4T_{1g}$		
21 Γ_{8g}	26652	13.78	05 $^4T_{1g}$	13.51	03 $^4A_{2g}$	5.36	04 $^4T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		5.25	01 $^4T_{1g}$	5.02	03 $^4T_{2g}$		
11 Γ_{6g}	26834	12.21	04 $^4T_{2g}$	11.51	04 $^4T_{1g}$	8.68	03 4E_g
		8.30	02 $^2T_{1g}$	7.92	02 $^4T_{2g}$	6.41	05 $^4T_{2g}$
		6.20	05 $^2T_{1g}$	5.53	05 4E_g	5.26	06 $^4T_{1g}$
22 Γ_{8g}	26933	12.33	02 $^4T_{1g}$	6.86	03 $^4T_{2g}$	6.63	05 2E_g
		5.73	06 $^4T_{2g}$	5.38	07 $^4T_{1g}$		
23 Γ_{8g}	27040	19.76	02 $^4T_{2g}$	14.20	05 $^4T_{1g}$	11.65	01 $^4T_{1g}$
		8.75	04 $^4T_{1g}$	5.79	03 4E_g		
12 Γ_{7g}	27129	23.39	05 $^4T_{1g}$	12.76	04 $^4T_{2g}$	9.64	06 $^4T_{2g}$
		7.48	03 $^2T_{2g}$	6.56	02 $^2T_{2g}$		
24 Γ_{8g}	27130	13.53	01 4E_g	12.60	01 $^4T_{1g}$	10.71	03 $^4T_{1g}$
		7.34	02 $^4T_{1g}$	6.74	06 $^4T_{2g}$	5.51	02 $^4T_{2g}$
12 Γ_{6g}	27246	24.22	05 $^2T_{1g}$	8.73	04 $^4T_{2g}$	7.21	01 $^2A_{1g}$
		6.70	07 $^2T_{1g}$	5.51	04 $^4T_{1g}$		
25 Γ_{8g}	27367	12.27	04 $^4T_{1g}$	10.59	03 4E_g	9.25	05 $^4T_{1g}$
		8.55	06 $^4T_{1g}$	6.42	02 $^4A_{1g}$	5.76	03 $^4T_{2g}$
		5.26	02 $^4T_{2g}$	5.19	03 $^2T_{1g}$	5.12	02 $^4A_{2g}$
26 Γ_{8g}	27546	15.91	05 $^4T_{2g}$	14.46	06 $^4T_{1g}$	7.17	07 $^4T_{1g}$
		6.93	03 $^2T_{2g}$	5.95	04 4E_g	5.62	06 $^4T_{2g}$
27 Γ_{8g}	27687	19.25	05 $^4T_{1g}$	13.02	05 $^4T_{2g}$	7.86	05 4E_g
		6.68	02 $^4A_{1g}$	6.05	06 $^4T_{2g}$	5.41	06 $^4T_{1g}$
13 Γ_{6g}	27726	24.12	06 $^4T_{2g}$	10.53	03 $^4T_{1g}$	5.99	01 $^2T_{1g}$
		5.84	03 4E_g	5.53	04 $^4T_{2g}$	5.17	07 $^2T_{1g}$
13 Γ_{7g}	27899	15.03	03 4E_g	13.69	06 $^4T_{1g}$	10.84	07 $^4T_{1g}$
		8.80	03 $^4T_{1g}$	8.05	04 $^2T_{2g}$	5.78	02 $^2T_{2g}$
		5.68	04 $^4T_{1g}$				
14 Γ_{7g}	27983	19.52	01 $^2A_{2g}$	11.01	01 $^4T_{1g}$	10.46	05 $^4T_{2g}$
		7.00	04 4E_g	6.54	03 $^4T_{2g}$	5.87	08 $^2T_{2g}$
		5.61	03 $^2A_{2g}$				
14 Γ_{6g}	28135	18.95	05 $^2T_{1g}$	10.14	05 4E_g	9.34	03 $^2T_{1g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		8.55	03 $^4T_{1g}$	6.85	02 $^2T_{1g}$	6.84	03 4E_g
		6.52	01 $^4T_{2g}$				
28 Γ_{8g}	28139	22.87	07 $^4T_{1g}$	9.66	05 $^4T_{2g}$	6.60	03 $^2T_{2g}$
		5.98	03 $^4A_{2g}$				
29 Γ_{8g}	28316	15.63	05 $^4T_{2g}$	12.56	06 $^4T_{2g}$	9.33	07 $^4T_{1g}$
		6.57	02 $^2T_{2g}$	5.85	01 $^4T_{1g}$	5.52	06 $^2T_{2g}$
		5.26	02 $^4T_{2g}$				
15 Γ_{7g}	28485	23.41	05 4E_g	9.78	06 $^4T_{2g}$	9.40	02 $^2A_{2g}$
		7.61	04 $^4T_{2g}$	6.57	07 $^4T_{1g}$	5.06	03 $^4T_{1g}$
16 Γ_{7g}	28571	13.09	04 $^2T_{2g}$	12.15	05 $^4T_{2g}$	11.97	03 4E_g
		9.12	06 $^4T_{2g}$	8.87	02 $^2T_{2g}$	5.63	03 $^2T_{2g}$
		5.38	02 $^2A_{2g}$				
30 Γ_{8g}	28576	15.31	03 $^4T_{1g}$	9.50	05 4E_g	6.59	06 $^2T_{2g}$
		6.21	05 $^4T_{2g}$	5.42	06 $^2T_{1g}$		
31 Γ_{8g}	28723	16.76	05 $^4T_{2g}$	13.66	02 2E_g	6.35	02 $^4T_{1g}$
		6.17	04 $^4T_{1g}$	5.54	03 $^2T_{1g}$	5.46	04 4E_g
		5.44	01 $^4T_{1g}$	5.24	01 $^4A_{1g}$		
32 Γ_{8g}	28934	9.99	06 $^2T_{2g}$	7.14	03 $^2T_{2g}$	6.67	06 $^4T_{2g}$
		6.34	05 $^2T_{1g}$	5.89	01 $^4A_{1g}$	5.18	05 $^4T_{1g}$
17 Γ_{7g}	28974	12.88	02 $^4T_{1g}$	9.12	04 $^2T_{2g}$	8.09	03 $^2T_{2g}$
		7.58	05 $^2T_{2g}$	7.51	02 $^2A_{2g}$	7.35	02 $^2T_{2g}$
		6.08	04 4E_g	5.49	06 $^2T_{2g}$		
15 Γ_{6g}	29033	29.42	04 $^2T_{1g}$	15.65	05 4E_g	9.89	06 $^4T_{2g}$
		5.05	02 $^2T_{1g}$				
33 Γ_{8g}	29403	16.38	02 $^4T_{2g}$	7.37	06 $^4T_{2g}$	6.88	06 $^2T_{2g}$
		6.68	06 $^2T_{1g}$	6.19	03 $^4T_{2g}$	5.23	06 $^4T_{1g}$
34 Γ_{8g}	29504	15.87	06 $^4T_{2g}$	8.84	04 $^2T_{1g}$	5.57	06 $^4T_{1g}$
		5.11	03 2E_g	5.04	07 $^4T_{1g}$		
35 Γ_{8g}	29615	25.74	01 $^4T_{2g}$	15.16	01 $^4A_{2g}$	13.49	02 4E_g
		6.39	07 $^2T_{2g}$				

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
16 Γ_{6g}	29620	8.11	10 $^2T_{1g}$	8.00	08 $^2T_{1g}$	6.11	03 $^4T_{2g}$
		5.72	04 4E_g	5.51	05 4E_g	5.27	01 $^2A_{1g}$
		5.21	06 $^2T_{1g}$	5.08	01 $^2T_{1g}$		
17 Γ_{6g}	29660	25.20	02 4E_g	22.66	01 $^4T_{2g}$	10.05	06 $^2T_{1g}$
18 Γ_{7g}	29665	21.75	06 $^4T_{2g}$	9.06	02 $^2A_{2g}$	8.65	05 $^4T_{1g}$
		7.52	02 $^4T_{1g}$	6.80	04 $^2T_{2g}$	6.10	05 $^2T_{2g}$
36 Γ_{8g}	29795	8.80	03 2E_g	5.89	07 $^2T_{2g}$	5.89	04 $^2T_{1g}$
		5.70	06 $^2T_{1g}$	5.21	04 $^4T_{2g}$	5.15	01 $^4T_{2g}$
18 Γ_{6g}	29973	25.81	03 $^2T_{1g}$	9.21	05 $^2T_{1g}$	7.23	06 $^4T_{1g}$
		7.01	01 4E_g	6.42	03 $^4T_{1g}$	5.21	02 $^4T_{2g}$
19 Γ_{7g}	30098	21.18	07 $^2T_{2g}$	11.79	04 $^4T_{2g}$	9.67	01 $^2A_{2g}$
		8.52	05 $^2T_{2g}$	6.43	03 $^2T_{2g}$	5.06	08 $^2T_{2g}$
19 Γ_{6g}	30191	14.66	04 $^4T_{2g}$	12.96	07 $^2T_{1g}$	9.21	01 $^2A_{1g}$
		9.11	01 $^2T_{1g}$	7.66	04 4E_g	7.10	02 $^4T_{1g}$
		6.68	08 $^2T_{1g}$				
37 Γ_{8g}	30209	9.55	03 $^4T_{1g}$	9.46	01 $^4A_{1g}$	6.45	05 2E_g
		6.12	04 $^4T_{1g}$	5.98	05 $^2T_{2g}$	5.63	06 $^2T_{1g}$
		5.42	04 $^4T_{2g}$	5.05	03 $^2T_{1g}$		
20 Γ_{7g}	30283	22.75	03 $^4T_{2g}$	19.97	03 $^2A_{2g}$	10.29	02 $^4T_{1g}$
		9.40	02 4E_g	6.55	06 $^4T_{1g}$		
38 Γ_{8g}	30348	10.97	03 $^4T_{2g}$	7.71	03 $^2T_{1g}$	7.37	02 4E_g
		6.14	05 4E_g	5.37	05 $^2T_{2g}$		
39 Γ_{8g}	30439	7.28	06 $^2T_{1g}$	7.19	04 $^4T_{1g}$	6.02	04 4E_g
		5.85	04 2E_g	5.23	03 $^4T_{1g}$		
40 Γ_{8g}	30585	16.15	04 $^4T_{2g}$	12.45	02 $^4T_{1g}$	5.99	03 $^4T_{1g}$
21 Γ_{7g}	30660	14.66	03 $^4T_{2g}$	12.18	08 $^2T_{2g}$	11.08	07 $^2T_{2g}$
		7.96	01 $^2A_{2g}$	7.64	04 $^4T_{2g}$	6.70	02 $^2T_{2g}$
20 Γ_{6g}	30738	16.27	04 $^4T_{1g}$	13.90	06 $^4T_{1g}$	11.55	08 $^2T_{1g}$
		6.39	03 $^4T_{1g}$	5.94	03 4E_g	5.01	02 $^4T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
22 Γ_{7g}	30893	17.32	05 4E_g	13.27	07 $^4T_{1g}$	10.26	03 4E_g
		6.30	03 $^2A_{2g}$	6.27	05 $^4T_{1g}$	5.89	04 $^4T_{1g}$
		5.89	04 $^2T_{2g}$	5.47	03 $^2T_{2g}$		
41 Γ_{8g}	30977	13.52	04 $^4T_{2g}$	9.36	04 $^4T_{1g}$	7.75	03 $^4T_{2g}$
		6.90	06 $^4T_{1g}$	6.22	07 $^2T_{1g}$	5.13	03 4E_g
		5.04	09 $^2T_{2g}$				
42 Γ_{8g}	30999	19.92	09 $^2T_{1g}$	7.33	08 $^2T_{1g}$	6.40	06 $^4T_{1g}$
23 Γ_{7g}	31378	20.51	05 $^4T_{1g}$	13.77	01 $^2T_{2g}$	7.44	02 $^2T_{2g}$
		6.42	03 $^2T_{2g}$	6.16	06 $^2T_{2g}$		
43 Γ_{8g}	31399	9.94	06 $^4T_{1g}$	8.95	04 2E_g	8.83	07 $^4T_{1g}$
		7.70	07 $^2T_{2g}$	6.37	05 $^4T_{2g}$	6.12	02 $^2T_{2g}$
		5.06	03 2E_g				
21 Γ_{6g}	31455	19.87	06 $^4T_{1g}$	11.91	03 $^2A_{1g}$	11.38	10 $^2T_{1g}$
		11.31	04 4E_g	6.37	04 $^2T_{1g}$	5.42	04 $^4T_{1g}$
		5.16	04 $^2A_{1g}$				
22 Γ_{6g}	31603	32.89	04 $^4T_{1g}$	13.46	08 $^2T_{1g}$	5.89	03 $^4T_{1g}$
		5.48	05 4E_g	5.27	02 $^4T_{2g}$	5.12	02 $^4T_{1g}$
44 Γ_{8g}	31696	9.13	02 $^4A_{1g}$	8.94	08 $^2T_{2g}$	6.19	06 $^4T_{2g}$
45 Γ_{8g}	31723	9.79	02 $^4T_{2g}$	9.08	05 $^4T_{1g}$	6.62	05 $^2T_{1g}$
		6.29	04 $^4T_{1g}$	5.37	02 2E_g		
24 Γ_{7g}	32023	19.65	01 $^4T_{1g}$	18.62	01 $^2T_{2g}$	13.70	01 4E_g
		6.51	04 $^2A_{2g}$				
23 Γ_{6g}	32070	13.16	02 $^4T_{2g}$	13.08	05 $^4T_{2g}$	11.62	01 $^2T_{1g}$
		6.47	01 4E_g	5.98	04 4E_g		
46 Γ_{8g}	32198	11.25	02 2E_g	9.70	08 $^2T_{1g}$	9.51	09 $^2T_{2g}$
		6.20	06 $^4T_{1g}$	5.39	04 4E_g		
47 Γ_{8g}	32260	8.65	02 $^4A_{2g}$	8.58	04 $^4T_{2g}$	7.77	05 $^4T_{1g}$
		5.73	06 $^4T_{2g}$				
24 Γ_{6g}	32295	14.74	05 4E_g	13.61	02 $^2A_{1g}$	11.86	01 $^2T_{1g}$
		10.31	06 $^4T_{2g}$	8.85	04 4E_g	6.86	02 $^4T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
48 Γ_{8g}	32342	17.50	04 $^4T_{2g}$	8.16	02 $^2T_{2g}$	6.07	02 2E_g
		5.70	02 $^4A_{2g}$	5.04	07 2E_g		
49 Γ_{8g}	32409	9.38	04 4E_g	6.41	04 $^4T_{2g}$	5.56	02 $^4A_{1g}$
		5.55	07 $^4T_{1g}$	5.04	02 $^4T_{1g}$		
25 Γ_{7g}	32502	18.52	05 $^4T_{2g}$	13.52	06 $^2T_{2g}$	10.29	02 $^2A_{2g}$
		8.25	02 $^2T_{2g}$	7.52	09 $^2T_{2g}$	6.52	01 $^2A_{2g}$
25 Γ_{6g}	32721	37.24	07 $^4T_{1g}$	10.13	07 $^2T_{1g}$	9.25	08 $^2T_{1g}$
		6.52	03 $^2T_{1g}$	5.62	06 $^4T_{2g}$		
50 Γ_{8g}	32888	24.94	05 $^2T_{1g}$	14.70	02 $^2T_{1g}$	6.72	02 $^2T_{2g}$
26 Γ_{7g}	33242	20.85	10 $^2T_{2g}$	17.25	09 $^2T_{2g}$	15.24	04 $^2A_{2g}$
		11.18	04 4E_g	5.03	06 $^4T_{1g}$		
51 Γ_{8g}	33757	26.24	10 $^2T_{1g}$	9.20	07 $^4T_{1g}$	8.66	10 $^2T_{2g}$
26 Γ_{6g}	34017	12.80	01 $^2A_{1g}$	9.98	07 $^2T_{1g}$	7.97	02 $^2A_{1g}$
		6.31	06 $^2T_{1g}$	6.18	08 $^4T_{1g}$	5.33	05 4E_g
52 Γ_{8g}	34259	10.44	05 $^2T_{2g}$	10.10	03 2E_g	8.83	03 $^2T_{2g}$
		8.76	11 $^2T_{1g}$	7.23	07 $^4T_{1g}$	6.67	10 $^2T_{1g}$
27 Γ_{6g}	34302	23.14	04 $^2T_{1g}$	13.55	06 $^4T_{2g}$	10.13	05 4E_g
		7.22	02 $^2A_{1g}$				
53 Γ_{8g}	34477	11.19	08 $^4T_{1g}$	6.56	06 $^4T_{2g}$	5.42	07 $^4T_{2g}$
		5.25	04 $^2T_{2g}$	5.12	03 2E_g		
27 Γ_{7g}	34591	13.94	05 $^4T_{2g}$	10.42	08 $^4T_{1g}$	10.34	04 $^2A_{2g}$
		9.55	09 $^2T_{2g}$	8.23	05 $^2T_{2g}$	7.11	08 $^2T_{2g}$
		6.82	03 $^2A_{2g}$	6.04	05 4E_g	5.04	02 $^2A_{2g}$
54 Γ_{8g}	34594	17.26	05 $^2T_{2g}$	12.35	10 $^2T_{2g}$	9.14	06 $^4T_{2g}$
		6.02	05 4E_g	5.84	05 $^4T_{2g}$	5.35	11 $^2T_{1g}$
28 Γ_{6g}	34688	21.35	04 $^2A_{1g}$	14.51	08 $^4T_{1g}$	13.39	01 $^2A_{1g}$
		10.06	03 $^2A_{1g}$	9.70	09 $^2T_{1g}$		
55 Γ_{8g}	34772	14.68	05 $^2T_{1g}$	13.15	05 2E_g	10.08	09 $^2T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		6.90	07 $^2T_{1g}$	5.77	06 $^4T_{2g}$	5.21	11 $^2T_{1g}$
28 Γ_{7g}	34843	22.41	07 $^4T_{1g}$	13.42	04 $^2T_{2g}$	11.45	06 $^2T_{2g}$
		10.82	05 4E_g	7.92	05 $^4T_{2g}$	5.97	03 $^2T_{2g}$
		5.64	08 $^2T_{2g}$				
56 Γ_{8g}	35160	10.59	06 2E_g	5.80	05 $^2T_{1g}$	5.53	08 $^2T_{1g}$
		5.47	02 $^2T_{1g}$	5.31	08 $^2T_{2g}$	5.12	02 $^4A_{1g}$
		5.12	03 $^2T_{1g}$				
57 Γ_{8g}	35469	18.61	11 $^2T_{1g}$	9.95	08 $^4T_{1g}$	6.95	06 2E_g
		6.32	09 $^2T_{2g}$	5.19	07 $^4T_{2g}$		
29 Γ_{7g}	35585	28.47	06 $^2T_{2g}$	12.71	04 4E_g	7.40	04 $^2T_{2g}$
		6.56	10 $^2T_{2g}$	6.09	11 $^2T_{2g}$	5.39	07 $^2T_{2g}$
58 Γ_{8g}	35662	17.03	04 $^4A_{2g}$	13.91	07 $^4T_{2g}$	11.80	08 $^4T_{1g}$
59 Γ_{8g}	35876	28.57	08 $^2T_{2g}$	8.56	05 2E_g	6.11	09 $^2T_{2g}$
29 Γ_{6g}	36084	51.69	06 $^2T_{1g}$	6.03	02 4E_g	5.37	06 $^4T_{2g}$
30 Γ_{7g}	36111	16.19	11 $^2T_{2g}$	11.90	07 $^2T_{2g}$	8.57	12 $^2T_{2g}$
		8.15	03 $^2A_{2g}$	8.01	06 $^2T_{2g}$	7.72	07 $^4T_{2g}$
60 Γ_{8g}	36332	8.90	05 2E_g	8.69	06 $^2T_{2g}$	7.22	07 $^2T_{2g}$
		7.09	09 $^2T_{1g}$	5.88	06 $^2T_{1g}$	5.85	07 $^4T_{1g}$
61 Γ_{8g}	36509	23.27	07 $^2T_{1g}$	16.45	07 $^2T_{2g}$	6.92	06 $^4T_{1g}$
		5.39	08 $^2T_{2g}$				
62 Γ_{8g}	36675	11.35	08 $^2T_{1g}$	11.04	04 $^4A_{2g}$	6.23	07 2E_g
		5.42	07 $^4T_{2g}$	5.40	05 $^2T_{2g}$	5.30	12 $^2T_{2g}$
30 Γ_{6g}	36780	17.24	12 $^2T_{1g}$	16.26	10 $^2T_{1g}$	10.48	08 $^4T_{1g}$
		9.63	04 $^2A_{1g}$	5.63	14 $^2T_{1g}$	5.46	06 $^2T_{1g}$
31 Γ_{7g}	36816	17.44	09 $^2T_{2g}$	13.05	05 $^4T_{1g}$	10.68	08 $^2T_{2g}$
		10.07	13 $^2T_{2g}$	9.91	08 $^4T_{1g}$	6.06	03 $^2A_{2g}$
32 Γ_{7g}	36912	24.99	11 $^2T_{2g}$	19.65	07 $^2T_{2g}$	14.55	03 $^2A_{2g}$
		5.87	17 $^2T_{2g}$	5.84	06 $^4T_{1g}$	5.11	04 $^4T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
63 Γ_{8g}	37006	10.28 6.96	08 $^4T_{1g}$ 05 $^4T_{1g}$	8.80 5.72	07 2E_g 06 2E_g	8.64	12 $^2T_{1g}$
64 Γ_{8g}	37133	23.08	11 $^2T_{2g}$	14.76	08 $^4T_{1g}$	5.24	04 $^2T_{1g}$
31 Γ_{6g}	37286	20.60 9.39	03 $^2A_{1g}$ 09 $^2T_{1g}$	15.56 9.37	07 $^2T_{1g}$ 07 $^4T_{1g}$	11.11	02 $^2A_{1g}$
33 Γ_{7g}	37406	31.01 5.57 5.34	08 $^4T_{1g}$ 07 $^4T_{2g}$ 13 $^2T_{2g}$	7.01 5.48	12 $^2T_{2g}$ 05 $^2T_{2g}$	5.99 5.43	08 $^2T_{2g}$ 04 $^2A_{2g}$
65 Γ_{8g}	37457	18.14 5.48	08 $^4T_{1g}$ 04 2E_g	14.89	07 $^4T_{2g}$	9.61	11 $^2T_{1g}$
66 Γ_{8g}	37624	29.97 5.00	07 $^4T_{2g}$ 08 2E_g	8.23	08 $^4T_{1g}$	5.18	06 2E_g
32 Γ_{6g}	37719	30.43 7.59	07 $^4T_{2g}$ 14 $^2T_{1g}$	15.90 6.54	12 $^2T_{1g}$ 03 $^2A_{1g}$	12.19 5.52	13 $^2T_{1g}$ 04 $^2A_{1g}$
67 Γ_{8g}	37927	13.56 6.91	08 $^4T_{1g}$ 08 $^2T_{1g}$	9.31 5.75	09 $^2T_{2g}$ 12 $^2T_{1g}$	7.04 5.70	08 2E_g 10 $^2T_{2g}$
33 Γ_{6g}	38105	26.65 6.96	12 $^2T_{1g}$ 09 $^2T_{1g}$	20.79 6.74	08 $^4T_{1g}$ 07 $^4T_{2g}$	6.97 5.13	14 $^2T_{1g}$ 02 $^2A_{1g}$
68 Γ_{8g}	38441	26.54 6.93	12 $^2T_{2g}$ 04 $^4A_{2g}$	12.03 5.76	09 $^2T_{1g}$ 12 $^2T_{1g}$	7.85 5.01	11 $^2T_{1g}$ 07 2E_g
34 Γ_{6g}	38763	21.53 7.12	04 $^2A_{1g}$ 10 $^2T_{1g}$	18.54	09 $^2T_{1g}$	12.57	07 $^4T_{2g}$
34 Γ_{7g}	38804	14.61 8.15 5.25	10 $^2T_{2g}$ 13 $^2T_{2g}$ 12 $^2T_{2g}$	10.77 6.41	07 $^4T_{2g}$ 06 4E_g	8.68 6.23	04 $^2A_{2g}$ 08 $^4T_{1g}$
35 Γ_{6g}	38897	30.84 7.18	05 $^2A_{1g}$ 12 $^2T_{1g}$	13.88 6.97	11 $^2T_{1g}$ 15 $^2T_{1g}$	13.76 5.58	06 4E_g 09 $^2T_{1g}$
69 Γ_{8g}	38913	15.96	13 $^2T_{1g}$	10.50	11 $^2T_{2g}$	10.24	08 2E_g
70 Γ_{8g}	39232	17.56	08 $^4T_{1g}$	13.91	13 $^2T_{1g}$	8.04	12 $^2T_{1g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		7.96	07 $^4T_{2g}$	7.12	10 $^2T_{2g}$	6.07	14 $^2T_{1g}$
		5.48	04 2E_g				
35 Γ_{7g}	39262	52.99	05 $^2A_{2g}$	12.35	12 $^2T_{2g}$	8.91	14 $^2T_{2g}$
36 Γ_{6g}	39377	17.99	06 4E_g	15.05	11 $^2T_{1g}$	11.59	03 $^2A_{1g}$
		8.98	10 $^2T_{1g}$	8.32	14 $^2T_{1g}$	7.55	05 $^2A_{1g}$
71 Γ_{8g}	39500	11.31	12 $^2T_{1g}$	10.44	10 $^2T_{1g}$	8.54	14 $^2T_{2g}$
		6.82	12 $^2T_{2g}$	6.27	10 $^2T_{2g}$	5.52	08 $^4T_{1g}$
		5.13	13 $^2T_{1g}$				
37 Γ_{6g}	39748	20.86	10 $^2T_{1g}$	15.60	05 $^2A_{1g}$	10.27	12 $^2T_{1g}$
		7.57	14 $^2T_{1g}$	6.98	11 $^2T_{1g}$	5.82	13 $^2T_{1g}$
		5.03	15 $^2T_{1g}$				
36 Γ_{7g}	40013	33.27	07 $^4T_{2g}$	17.93	06 4E_g	14.73	10 $^2T_{2g}$
72 Γ_{8g}	40106	20.33	12 $^2T_{1g}$	20.17	12 $^2T_{2g}$	5.33	10 $^2T_{2g}$
		5.03	15 $^2T_{1g}$				
73 Γ_{8g}	40317	22.69	09 2E_g	22.33	13 $^2T_{2g}$	10.61	06 4E_g
37 Γ_{7g}	40424	16.78	14 $^2T_{2g}$	13.63	15 $^2T_{2g}$	12.73	12 $^2T_{2g}$
		10.43	13 $^2T_{2g}$	8.14	07 $^4T_{2g}$	7.66	11 $^2T_{2g}$
		7.20	08 $^4T_{1g}$				
38 Γ_{7g}	41001	20.44	13 $^2T_{2g}$	17.49	07 $^4T_{2g}$	16.89	08 $^4T_{1g}$
		9.66	06 4E_g	6.23	15 $^2T_{2g}$	5.65	10 $^2T_{2g}$
74 Γ_{8g}	41128	18.81	14 $^2T_{1g}$	11.68	09 2E_g	11.46	16 $^2T_{1g}$
		9.14	14 $^2T_{2g}$	8.32	12 $^2T_{1g}$		
75 Γ_{8g}	41400	12.37	14 $^2T_{2g}$	12.30	09 2E_g	12.04	13 $^2T_{2g}$
		10.79	14 $^2T_{1g}$	9.11	16 $^2T_{1g}$	8.77	06 4E_g
		8.02	08 $^4T_{1g}$				
39 Γ_{7g}	41842	28.41	12 $^2T_{2g}$	21.86	16 $^2T_{2g}$	18.73	06 4E_g
		6.20	05 $^2A_{2g}$				
38 Γ_{6g}	42017	21.73	08 $^4T_{1g}$	15.15	13 $^2T_{1g}$	14.30	14 $^2T_{1g}$
		11.44	07 $^4T_{2g}$	10.43	06 4E_g	5.62	04 $^2A_{1g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
76 Γ_{8g}	42089	58.63	15 $^2T_{1g}$	5.11	06 4E_g		
77 Γ_{8g}	42690	34.33	17 $^2T_{1g}$	10.87	07 $^4T_{2g}$	7.99	14 $^2T_{2g}$
		7.36	15 $^2T_{2g}$	5.69	16 $^2T_{1g}$		
39 Γ_{6g}	42817	34.49	13 $^2T_{1g}$	15.87	15 $^2T_{1g}$	14.20	14 $^2T_{1g}$
		9.85	07 $^4T_{2g}$				
40 Γ_{7g}	42879	47.05	15 $^2T_{2g}$	12.95	14 $^2T_{2g}$	9.56	05 $^2A_{2g}$
		6.26	16 $^2T_{2g}$	5.23	17 $^2T_{2g}$		
78 Γ_{8g}	42959	17.40	06 4E_g	14.51	07 $^4T_{2g}$	12.10	08 2E_g
		10.84	16 $^2T_{1g}$	8.34	04 $^4A_{2g}$	6.13	15 $^2T_{1g}$
79 Γ_{8g}	43129	25.00	15 $^2T_{2g}$	23.86	10 2E_g	7.43	14 $^2T_{1g}$
		6.96	08 $^4T_{1g}$	5.69	16 $^2T_{1g}$	5.31	16 $^2T_{2g}$
40 Γ_{6g}	43427	39.71	15 $^2T_{1g}$	19.20	05 $^2A_{1g}$	8.98	16 $^2T_{1g}$
		5.46	06 4E_g	5.08	14 $^2T_{1g}$		
41 Γ_{7g}	43533	28.52	14 $^2T_{2g}$	14.37	16 $^2T_{2g}$	10.88	13 $^2T_{2g}$
		8.95	12 $^2T_{2g}$	7.59	06 $^2A_{2g}$	6.19	17 $^2T_{2g}$
80 Γ_{8g}	43642	19.32	16 $^2T_{1g}$	10.49	10 2E_g	10.04	08 $^4T_{1g}$
		9.96	14 $^2T_{2g}$	7.42	18 $^2T_{2g}$	6.35	14 $^2T_{1g}$
		5.33	09 2E_g				
41 Γ_{6g}	43805	55.22	16 $^2T_{1g}$	14.67	15 $^2T_{1g}$	6.86	11 $^2T_{1g}$
		5.41	06 4E_g				
81 Γ_{8g}	43872	20.26	15 $^2T_{2g}$	16.02	13 $^2T_{2g}$	7.06	06 4E_g
		6.64	17 $^2T_{1g}$	6.18	13 $^2T_{1g}$	6.16	12 2E_g
		5.87	16 $^2T_{1g}$				
82 Γ_{8g}	43985	24.71	15 $^2T_{2g}$	14.56	13 $^2T_{2g}$	10.01	16 $^2T_{2g}$
		8.58	06 4E_g	5.17	17 $^2T_{1g}$	5.04	07 $^4T_{2g}$
42 Γ_{6g}	44019	43.62	17 $^2T_{1g}$	13.03	06 4E_g	11.66	14 $^2T_{1g}$
		10.98	16 $^2T_{1g}$	7.53	11 $^2T_{1g}$		
83 Γ_{8g}	44303	16.67	15 $^2T_{2g}$	12.38	16 $^2T_{2g}$	11.18	10 2E_g
		9.98	09 2E_g	8.96	17 $^2T_{1g}$	5.97	06 4E_g

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
42 Γ_{7g}	44461	27.79 13.17	06 $^2A_{2g}$ 06 4E_g	18.08 7.31	16 $^2T_{2g}$ 14 $^2T_{2g}$	16.87	18 $^2T_{2g}$
84 Γ_{8g}	44542	32.60 6.36	10 2E_g 07 $^4T_{2g}$	9.58 5.20	16 $^2T_{2g}$ 16 $^2T_{1g}$	8.32	15 $^2T_{2g}$
85 Γ_{8g}	44940	27.15 8.34	14 $^2T_{2g}$ 16 $^2T_{2g}$	17.75	10 2E_g	17.34	09 2E_g
86 Γ_{8g}	45141	38.31	18 $^2T_{2g}$	13.16	17 $^2T_{2g}$	5.13	11 $^2T_{2g}$
43 Γ_{7g}	45453	57.35	17 $^2T_{2g}$	8.77	14 $^2T_{2g}$	6.68	18 $^2T_{2g}$
87 Γ_{8g}	46398	60.08	17 $^2T_{2g}$	8.56	18 $^2T_{2g}$		
44 Γ_{7g}	46440	33.92 8.32	06 $^2A_{2g}$ 06 4E_g	14.38 6.76	16 $^2T_{2g}$ 13 $^2T_{2g}$	12.17	17 $^2T_{2g}$
43 Γ_{6g}	46516	38.02 9.41	17 $^2T_{1g}$ 11 $^2T_{1g}$	25.55	06 4E_g	10.02	07 $^4T_{2g}$
45 Γ_{7g}	46797	55.11 5.65	18 $^2T_{2g}$ 16 $^2T_{2g}$	7.90	13 $^2T_{2g}$	6.62	06 $^2A_{2g}$
88 Γ_{8g}	47121	12.23 6.14 5.02	11 2E_g 09 $^4T_{1g}$ 17 $^2T_{1g}$	8.38 5.64	08 $^4T_{2g}$ 16 $^2T_{2g}$	7.18 5.61	12 2E_g 18 $^2T_{2g}$
89 Γ_{8g}	47667	23.34 12.02	09 $^4T_{1g}$ 11 2E_g	16.75 6.18	08 $^4T_{2g}$ 03 $^4A_{1g}$	12.06	09 $^4T_{2g}$
46 Γ_{7g}	47992	43.79 8.12	08 $^4T_{2g}$ 07 4E_g	17.70	09 $^4T_{2g}$	11.49	10 $^4T_{1g}$
44 Γ_{6g}	48060	27.81 9.71	11 $^4T_{1g}$ 09 $^4T_{2g}$	18.78 7.07	10 $^4T_{1g}$ 08 $^4T_{2g}$	11.40	09 $^4T_{1g}$
90 Γ_{8g}	48107	53.66	11 2E_g	6.45	16 $^2T_{2g}$	5.21	18 $^2T_{1g}$
91 Γ_{8g}	48387	15.61 7.61	10 $^4T_{1g}$ 03 $^4A_{1g}$	14.29 7.52	08 $^4T_{2g}$ 07 4E_g	12.81 7.17	09 $^4T_{1g}$ 11 $^4T_{1g}$
45 Γ_{6g}	48811	21.69	19 $^2T_{1g}$	16.96	08 $^4T_{2g}$	12.17	18 $^2T_{1g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		9.49	07 $^2A_{1g}$	9.42	09 $^4T_{1g}$	6.72	11 $^4T_{1g}$
		6.49	09 $^4T_{2g}$				
92 Γ_{8g}	49029	14.33	12 2E_g	10.07	10 $^4T_{1g}$	8.68	09 $^4T_{1g}$
		8.12	11 $^4T_{1g}$	7.03	10 $^4T_{2g}$	6.55	09 $^4T_{2g}$
		5.48	07 4E_g				
46 Γ_{6g}	49096	79.08	06 $^2A_{1g}$	10.50	18 $^2T_{1g}$		
47 Γ_{6g}	49575	29.83	18 $^2T_{1g}$	18.48	20 $^2T_{1g}$	14.04	07 4E_g
		8.33	09 $^4T_{1g}$	7.35	10 $^4T_{2g}$	7.10	06 $^2A_{1g}$
93 Γ_{8g}	49812	12.42	10 $^4T_{1g}$	9.51	08 $^4T_{2g}$	9.10	11 $^4T_{1g}$
		8.55	19 $^2T_{1g}$	6.77	19 $^2T_{2g}$	6.43	12 2E_g
		5.77	18 $^2T_{1g}$				
47 Γ_{7g}	49841	27.72	10 $^4T_{1g}$	17.11	07 4E_g	15.73	08 $^4T_{2g}$
		10.15	09 $^4T_{1g}$	7.15	23 $^2T_{2g}$		
94 Γ_{8g}	50142	13.35	09 $^4T_{2g}$	12.03	12 2E_g	7.83	10 $^4T_{1g}$
		7.01	08 $^4T_{2g}$	6.46	03 $^4A_{1g}$	5.01	18 $^2T_{2g}$
48 Γ_{7g}	50707	19.20	07 4E_g	15.65	11 $^4T_{1g}$	12.30	10 $^4T_{2g}$
		9.00	21 $^2T_{2g}$	8.07	19 $^2T_{2g}$	7.64	09 $^4T_{1g}$
		5.09	23 $^2T_{2g}$				
95 Γ_{8g}	50765	60.25	18 $^2T_{1g}$				
48 Γ_{6g}	51144	54.42	13 $^4T_{1g}$	11.03	08 $^2A_{1g}$	4.21	22 $^2T_{1g}$
96 Γ_{8g}	51282	21.80	10 $^4T_{2g}$	20.30	05 $^4A_{2g}$	9.40	10 $^4T_{1g}$
		5.61	13 2E_g	5.56	21 $^2T_{2g}$	5.22	22 $^2T_{1g}$
97 Γ_{8g}	52196	12.40	12 $^4T_{1g}$	10.93	19 $^2T_{1g}$	8.23	10 $^4T_{1g}$
		8.20	09 $^4T_{1g}$	7.30	08 $^4T_{2g}$	7.14	09 $^4T_{2g}$
		5.49	12 $^4T_{2g}$				
49 Γ_{6g}	52244	20.78	09 $^4T_{1g}$	18.78	08 $^4T_{2g}$	15.85	12 $^4T_{1g}$
		7.50	20 $^2T_{1g}$	6.20	09 $^2A_{1g}$	5.02	10 $^4T_{1g}$
49 Γ_{7g}	52285	33.52	09 $^4T_{1g}$	18.01	19 $^2T_{2g}$	11.92	09 $^4T_{2g}$
		7.92	11 $^4T_{2g}$	5.91	10 $^4T_{1g}$	5.18	08 $^4T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
98 Γ_{8g}	52776	19.69 7.10	12 $^4T_{2g}$ 19 $^2T_{1g}$	10.17 6.02	19 $^2T_{2g}$ 08 $^4T_{2g}$	8.39 5.65	13 $^4T_{1g}$ 16 2E_g
99 Γ_{8g}	53062	35.18 6.48	08 $^4T_{2g}$ 19 $^2T_{1g}$	11.58 5.73	20 $^2T_{2g}$ 03 $^4A_{1g}$	11.55 5.71	19 $^2T_{2g}$ 10 $^4T_{1g}$
50 Γ_{6g}	53305	41.20	14 $^4T_{1g}$	14.08	19 $^2T_{1g}$	7.13	11 $^4T_{1g}$
50 Γ_{7g}	53319	37.83 9.83	11 $^4T_{2g}$ 10 $^4T_{1g}$	17.26	10 $^4T_{2g}$	11.22	09 $^4T_{1g}$
100 Γ_{8g}	53431	35.52	13 $^4T_{2g}$	31.26	14 $^4T_{1g}$	5.42	15 $^4T_{1g}$
101 Γ_{8g}	53691	23.56 10.14	09 $^4T_{2g}$ 10 $^4T_{1g}$	17.62 7.16	08 $^4T_{2g}$ 07 4E_g	11.72 5.96	09 $^4T_{1g}$ 11 $^4T_{2g}$
51 Γ_{6g}	53850	29.86 7.90	14 $^4T_{1g}$ 11 $^4T_{1g}$	16.96 7.62	19 $^2T_{1g}$ 09 $^4T_{1g}$	8.47	12 $^4T_{1g}$
102 Γ_{8g}	54187	12.46 8.84	20 $^2T_{2g}$ 15 $^4T_{1g}$	10.52 7.40	11 $^4T_{1g}$ 25 $^2T_{2g}$	10.24 5.15	13 $^4T_{2g}$ 14 $^4T_{1g}$
103 Γ_{8g}	54346	21.85 7.68	11 $^4T_{1g}$ 09 $^4T_{1g}$	15.17 6.87	10 $^4T_{1g}$ 20 $^2T_{2g}$	14.07	09 $^4T_{2g}$
51 Γ_{7g}	54478	14.99 9.45 5.95	10 $^4T_{1g}$ 15 $^4T_{1g}$ 08 $^4T_{2g}$	14.51 6.81 5.52	20 $^2T_{2g}$ 11 $^4T_{1g}$ 09 4E_g	11.81 6.17	13 $^4T_{1g}$ 11 $^4T_{2g}$
52 Γ_{6g}	54687	29.71 5.93	24 $^2T_{1g}$ 09 4E_g	24.89 5.26	13 $^4T_{2g}$ 28 $^2T_{1g}$	6.86 5.01	25 $^2T_{1g}$ 19 $^2T_{1g}$
104 Γ_{8g}	54792	12.15 7.14	09 $^4T_{2g}$ 15 $^4T_{1g}$	11.32 6.45	11 $^4T_{1g}$ 14 $^4T_{1g}$	9.49 6.43	20 $^2T_{2g}$ 05 $^4A_{2g}$
105 Γ_{8g}	54916	19.25 8.35	10 $^4T_{1g}$ 10 $^4T_{2g}$	18.73 6.47	13 $^4T_{1g}$ 05 $^4A_{2g}$	9.25 5.49	11 $^4T_{2g}$ 19 $^2T_{1g}$
52 Γ_{7g}	55064	43.02	15 $^4T_{1g}$	22.43	09 4E_g	6.03	11 $^4T_{1g}$
106 Γ_{8g}	55141	13.89 9.53 6.25	11 $^4T_{2g}$ 13 $^4T_{1g}$ 21 $^2T_{1g}$	12.60 8.12	07 4E_g 03 $^4A_{1g}$	12.30 7.12	21 $^2T_{2g}$ 11 $^4T_{1g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
53 Γ_{6g}	55193	23.09	12 $^4T_{1g}$	11.55	09 $^4T_{1g}$	9.28	12 $^4T_{2g}$
		7.51	08 $^4T_{2g}$	7.21	13 $^4T_{2g}$	7.13	11 $^4T_{1g}$
		5.44	19 $^2T_{1g}$	5.05	24 $^2T_{1g}$		
53 Γ_{7g}	55295	23.95	13 $^4T_{1g}$	18.57	10 $^4T_{2g}$	13.65	08 4E_g
		12.88	12 $^4T_{1g}$	11.38	20 $^2T_{2g}$	6.15	21 $^2T_{2g}$
54 Γ_{6g}	55377	30.98	09 $^4T_{2g}$	17.66	10 $^4T_{2g}$	15.67	10 $^4T_{1g}$
		6.53	08 $^4T_{2g}$	6.03	20 $^2T_{1g}$	5.36	07 4E_g
107 Γ_{8g}	55543	11.93	13 $^4T_{1g}$	11.42	11 $^4T_{2g}$	10.78	09 $^4T_{2g}$
		9.22	12 $^4T_{1g}$	8.20	10 $^4T_{2g}$	5.32	10 $^4T_{1g}$
		5.09	09 $^4T_{1g}$				
55 Γ_{6g}	55707	17.79	20 $^2T_{1g}$	16.09	07 4E_g	12.01	09 $^4T_{2g}$
		9.17	11 $^4T_{2g}$	8.22	10 $^4T_{2g}$	6.30	07 $^2A_{1g}$
		5.59	12 $^4T_{2g}$	5.16	21 $^2T_{1g}$		
108 Γ_{8g}	55748	28.44	15 $^4T_{1g}$	15.30	09 4E_g	12.94	26 $^2T_{1g}$
		8.53	17 2E_g	6.73	25 $^2T_{1g}$		
109 Γ_{8g}	55866	21.60	12 $^4T_{1g}$	15.81	19 $^2T_{2g}$	11.81	09 $^4T_{1g}$
		9.91	08 $^4T_{2g}$	5.47	12 $^4T_{2g}$		
54 Γ_{7g}	55946	16.91	13 $^4T_{1g}$	12.31	19 $^2T_{2g}$	10.35	11 $^4T_{1g}$
		10.05	07 4E_g	8.04	07 $^2A_{2g}$	6.88	15 $^4T_{1g}$
		6.06	10 $^4T_{2g}$				
56 Γ_{6g}	56151	19.72	20 $^2T_{1g}$	10.46	10 $^4T_{1g}$	9.70	12 $^4T_{1g}$
		8.84	08 4E_g	6.78	22 $^2T_{1g}$	6.35	12 $^4T_{2g}$
		6.28	07 4E_g	5.25	10 $^4T_{2g}$		
110 Γ_{8g}	56180	19.78	13 2E_g	12.32	10 $^4T_{2g}$	7.01	05 $^4A_{2g}$
		6.97	12 $^4T_{2g}$	6.82	12 $^4T_{1g}$	6.78	11 $^4T_{1g}$
		6.73	11 $^4T_{2g}$	5.10	22 $^2T_{1g}$		
57 Γ_{6g}	56339	22.29	12 $^4T_{2g}$	10.95	10 $^4T_{1g}$	10.56	22 $^2T_{1g}$
		10.45	12 $^4T_{1g}$	6.26	09 $^4T_{2g}$	6.11	09 $^4T_{1g}$
		6.07	19 $^2T_{1g}$	5.40	21 $^2T_{1g}$		
111 Γ_{8g}	56448	15.09	12 $^4T_{2g}$	10.39	19 $^2T_{1g}$	9.38	12 $^4T_{1g}$
		7.88	09 $^4T_{2g}$	6.58	08 4E_g	5.94	13 $^4T_{1g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		5.04	11 $^4T_{2g}$				
55 Γ_{7g}	56533	21.71	19 $^2T_{2g}$	18.94	11 $^4T_{2g}$	14.19	08 4E_g
		12.98	10 $^4T_{2g}$	8.70	12 $^4T_{2g}$	5.23	21 $^2T_{2g}$
56 Γ_{7g}	56856	17.34	13 $^4T_{1g}$	16.94	12 $^4T_{2g}$	16.77	11 $^4T_{2g}$
		11.65	07 $^2A_{2g}$	10.81	09 $^4T_{2g}$	6.01	21 $^2T_{2g}$
112 Γ_{8g}	56883	17.90	09 $^4T_{1g}$	17.81	12 $^4T_{1g}$	12.28	21 $^2T_{2g}$
		6.24	11 $^4T_{2g}$	6.21	09 $^4T_{2g}$	5.55	22 $^2T_{1g}$
58 Γ_{6g}	57014	31.90	07 $^2A_{1g}$	15.93	13 $^4T_{1g}$	7.57	11 $^4T_{2g}$
		7.22	08 $^2A_{1g}$	5.57	10 $^4T_{1g}$	5.08	22 $^2T_{1g}$
		5.01	20 $^2T_{1g}$				
113 Γ_{8g}	57077	23.63	23 $^2T_{1g}$	11.74	13 $^4T_{1g}$	8.07	10 $^4T_{1g}$
		7.34	11 $^4T_{1g}$	6.36	21 $^2T_{1g}$	5.40	12 $^4T_{2g}$
		5.19	09 $^4T_{2g}$				
114 Γ_{8g}	57438	14.13	20 $^2T_{1g}$	10.56	21 $^2T_{2g}$	9.51	12 $^4T_{2g}$
		9.09	15 2E_g	6.15	13 $^4T_{1g}$	5.50	22 $^2T_{1g}$
57 Γ_{7g}	57496	14.06	08 $^4T_{2g}$	11.88	24 $^2T_{2g}$	11.45	12 $^4T_{1g}$
		9.66	23 $^2T_{2g}$	8.12	10 $^4T_{2g}$	8.04	09 $^4T_{1g}$
		7.23	21 $^2T_{2g}$	5.90	09 $^4T_{2g}$	5.24	07 4E_g
115 Γ_{8g}	57543	20.15	13 $^4T_{1g}$	16.27	12 $^4T_{1g}$	9.56	10 $^4T_{2g}$
		7.84	12 $^4T_{2g}$	7.35	11 $^4T_{2g}$	6.83	14 2E_g
		6.52	23 $^2T_{2g}$				
116 Γ_{8g}	57738	13.13	21 $^2T_{1g}$	11.49	12 $^4T_{2g}$	8.79	23 $^2T_{2g}$
		8.51	08 4E_g	8.32	13 $^4T_{1g}$	8.27	07 4E_g
		8.14	20 $^2T_{1g}$				
59 Γ_{6g}	57773	20.06	22 $^2T_{1g}$	19.42	23 $^2T_{1g}$	11.40	21 $^2T_{1g}$
		7.16	12 $^4T_{1g}$	5.93	08 $^2A_{1g}$	5.43	10 $^4T_{1g}$
58 Γ_{7g}	57916	15.91	08 $^4T_{2g}$	11.93	11 $^4T_{1g}$	10.91	22 $^2T_{2g}$
		10.62	12 $^4T_{1g}$	10.35	21 $^2T_{2g}$	8.03	09 $^4T_{1g}$
		5.87	24 $^2T_{2g}$				
117 Γ_{8g}	58004	30.41	11 $^4T_{1g}$	12.14	09 $^4T_{1g}$	7.38	08 $^4T_{2g}$
		7.36	09 $^4T_{2g}$	5.21	22 $^2T_{1g}$		

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
118 Γ_{8g}	58266	17.07 5.04	13 $^4T_{1g}$ 23 $^2T_{1g}$	13.13	23 $^2T_{2g}$	7.07	21 $^2T_{1g}$
59 Γ_{7g}	58280	21.55 7.10 6.28	11 $^4T_{1g}$ 07 4E_g 12 $^4T_{2g}$	20.30 6.96	24 $^2T_{2g}$ 22 $^2T_{2g}$	11.22 6.80	20 $^2T_{2g}$ 10 $^4T_{1g}$
60 Γ_{6g}	58455	21.01 10.09 7.83	08 4E_g 13 $^4T_{1g}$ 10 $^4T_{2g}$	11.26 9.08 5.44	07 4E_g 11 $^4T_{2g}$ 09 $^4T_{2g}$	10.96 8.41	12 $^4T_{2g}$ 22 $^2T_{1g}$
119 Γ_{8g}	58572	10.51 6.81 5.81	11 $^4T_{2g}$ 12 $^4T_{2g}$ 25 $^2T_{1g}$	8.41 6.02 5.55	08 4E_g 09 $^4T_{2g}$ 21 $^2T_{1g}$	8.10 5.83	13 2E_g 15 $^4T_{1g}$
61 Γ_{6g}	58789	32.41 7.25 5.42	10 $^4T_{1g}$ 10 $^4T_{2g}$ 13 $^4T_{1g}$	12.87 7.12	11 $^4T_{2g}$ 11 $^4T_{1g}$	9.70 5.75	21 $^2T_{1g}$ 09 $^4T_{2g}$
120 Γ_{8g}	58816	10.12 6.37	11 $^4T_{2g}$ 24 $^2T_{1g}$	8.60 5.84	15 $^4T_{1g}$ 03 $^4A_{1g}$	6.99 5.40	12 $^4T_{1g}$ 08 $^4T_{2g}$
60 Γ_{6g}	58997	33.31 10.20	14 $^4T_{1g}$ 09 4E_g	12.31 8.35	15 $^4T_{1g}$ 25 $^2T_{2g}$	11.18	13 $^4T_{2g}$
121 Γ_{8g}	59005	10.36 7.75	16 $^4T_{1g}$ 13 $^4T_{2g}$	9.67 5.42	14 $^4T_{2g}$ 24 $^2T_{1g}$	9.50	15 $^4T_{1g}$
122 Γ_{8g}	59243	12.51 7.61 5.05	13 $^4T_{2g}$ 11 $^4T_{2g}$ 24 $^2T_{1g}$	11.70 6.97	23 $^2T_{2g}$ 14 $^4T_{1g}$	7.91 5.53	07 4E_g 11 $^4T_{1g}$
61 Γ_{7g}	59271	18.35 7.51	07 4E_g 25 $^2T_{2g}$	12.25 6.22	24 $^2T_{2g}$ 12 $^4T_{2g}$	12.05 5.56	11 $^4T_{1g}$ 08 4E_g
62 Γ_{6g}	59303	31.30	13 $^4T_{2g}$	27.89	24 $^2T_{1g}$	11.88	14 $^4T_{1g}$
123 Γ_{8g}	59540	17.86 5.83	14 $^4T_{1g}$ 10 $^4T_{2g}$	11.79 5.27	13 $^4T_{2g}$ 25 $^2T_{1g}$	8.22 5.04	15 $^4T_{1g}$ 22 $^2T_{2g}$
62 Γ_{7g}	59680	18.49 9.43	21 $^2T_{2g}$ 20 $^2T_{2g}$	17.88 6.68	19 $^2T_{2g}$ 23 $^2T_{2g}$	9.99 5.98	08 4E_g 09 $^4T_{1g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		5.62	08 $^2A_{2g}$	5.53	12 $^4T_{2g}$		
63 Γ_{6g}	59748	16.37	10 $^4T_{2g}$	12.48	07 4E_g	11.35	08 4E_g
		9.73	09 $^4T_{2g}$	9.07	12 $^4T_{2g}$	8.65	21 $^2T_{1g}$
		7.56	25 $^2T_{1g}$				
124 Γ_{8g}	59851	13.41	13 $^4T_{2g}$	10.30	14 $^4T_{1g}$	8.49	14 2E_g
		7.02	10 $^4T_{2g}$	5.11	07 4E_g		
125 Γ_{8g}	60088	19.98	14 $^4T_{1g}$	9.40	25 $^2T_{2g}$	8.70	13 $^4T_{2g}$
		8.13	10 $^4T_{2g}$	7.34	26 $^2T_{2g}$		
126 Γ_{8g}	60367	22.40	10 $^4T_{2g}$	9.77	14 2E_g	8.23	12 $^4T_{1g}$
		5.99	12 $^4T_{2g}$				
63 Γ_{7g}	60856	14.78	08 4E_g	13.78	26 $^2T_{2g}$	10.98	07 $^2A_{2g}$
		8.94	13 $^4T_{1g}$	8.87	19 $^2T_{2g}$	8.17	08 $^2A_{2g}$
127 Γ_{8g}	61024	10.43	25 $^2T_{1g}$	10.05	08 4E_g	7.21	12 $^4T_{2g}$
		7.07	19 $^2T_{1g}$	6.02	13 $^4T_{1g}$	5.17	24 $^2T_{1g}$
64 Γ_{6g}	61086	18.92	27 $^2T_{1g}$	14.59	08 $^2A_{1g}$	11.03	07 $^2A_{1g}$
		10.60	25 $^2T_{1g}$	5.27	13 $^4T_{2g}$		
128 Γ_{8g}	61207	25.60	05 $^4A_{2g}$	20.02	10 $^4T_{2g}$	13.70	11 $^4T_{2g}$
		8.06	12 $^4T_{2g}$				
129 Γ_{8g}	61554	25.98	15 $^4T_{1g}$	12.42	14 $^4T_{2g}$	9.66	25 $^2T_{1g}$
		9.00	16 $^4T_{1g}$	7.02	25 $^2T_{2g}$	6.06	09 4E_g
65 Γ_{6g}	61656	36.32	09 4E_g	22.63	15 $^4T_{1g}$	16.49	26 $^2T_{1g}$
		5.79	13 $^4T_{2g}$				
130 Γ_{8g}	61804	16.47	22 $^2T_{2g}$	14.04	26 $^2T_{1g}$	10.52	14 $^4T_{2g}$
		8.94	15 $^4T_{1g}$	7.67	17 2E_g	6.27	28 $^2T_{1g}$
64 Γ_{7g}	61860	33.74	16 $^4T_{1g}$	21.44	14 $^4T_{2g}$	7.59	09 $^2A_{2g}$
		6.13	14 $^4T_{1g}$	5.70	25 $^2T_{2g}$		
131 Γ_{8g}	62065	20.30	22 $^2T_{2g}$	10.32	26 $^2T_{1g}$	6.72	16 $^4T_{1g}$
		5.58	17 2E_g	5.32	26 $^2T_{2g}$		
132 Γ_{8g}	62220	22.71	16 $^4T_{1g}$	16.12	14 $^4T_{2g}$	6.00	22 $^2T_{2g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
65 Γ_{7g}	62248	11.55	21 $^2T_{2g}$	11.39	20 $^2T_{2g}$	9.39	26 $^2T_{2g}$
		9.12	08 $^2A_{2g}$	8.05	16 $^4T_{1g}$	6.85	22 $^2T_{2g}$
		6.46	12 $^4T_{1g}$				
133 Γ_{8g}	62473	25.57	20 $^2T_{1g}$	8.36	13 2E_g	6.61	16 2E_g
134 Γ_{8g}	62531	14.13	12 $^4T_{1g}$	12.53	13 2E_g	12.00	21 $^2T_{2g}$
		8.98	28 $^2T_{1g}$	8.58	16 $^4T_{1g}$		
66 Γ_{6g}	62534	23.21	09 $^2A_{1g}$	14.15	27 $^2T_{1g}$	12.18	25 $^2T_{1g}$
		8.08	16 $^4T_{1g}$	6.68	13 $^4T_{1g}$	6.60	24 $^2T_{1g}$
		5.18	15 $^4T_{1g}$				
135 Γ_{8g}	62813	25.67	28 $^2T_{1g}$	17.10	16 $^4T_{1g}$	8.59	13 2E_g
		7.82	09 4E_g	6.93	12 $^4T_{1g}$	5.96	12 $^4T_{2g}$
136 Γ_{8g}	62919	17.62	27 $^2T_{1g}$	15.76	16 2E_g	10.39	14 $^4T_{2g}$
		9.72	26 $^2T_{2g}$	5.52	25 $^2T_{1g}$		
67 Γ_{6g}	62991	18.43	09 $^2A_{1g}$	10.72	13 $^4T_{1g}$	10.30	27 $^2T_{1g}$
		9.26	07 $^2A_{1g}$	7.13	08 $^2A_{1g}$	5.95	16 $^4T_{1g}$
		5.00	12 $^4T_{1g}$				
68 Γ_{6g}	63128	19.28	23 $^2T_{1g}$	15.00	21 $^2T_{1g}$	10.57	11 $^4T_{2g}$
		9.57	14 $^4T_{2g}$	6.23	29 $^2T_{1g}$	6.09	10 $^4T_{2g}$
		5.38	22 $^2T_{1g}$	5.20	27 $^2T_{1g}$		
66 Γ_{7g}	63176	18.38	22 $^2T_{2g}$	15.44	16 $^4T_{1g}$	14.74	14 $^4T_{2g}$
		7.88	09 $^2A_{2g}$	7.01	24 $^2T_{2g}$	5.05	12 $^4T_{2g}$
137 Γ_{8g}	63281	12.03	22 $^2T_{1g}$	9.60	16 $^4T_{1g}$	8.65	11 $^4T_{2g}$
		7.87	13 $^4T_{1g}$	7.34	06 $^4A_{2g}$	6.84	29 $^2T_{1g}$
		5.87	14 $^4T_{2g}$				
67 Γ_{7g}	63468	20.99	14 $^4T_{2g}$	20.00	22 $^2T_{2g}$	12.27	16 $^4T_{1g}$
		7.83	23 $^2T_{2g}$	7.75	24 $^2T_{2g}$	6.76	09 $^2A_{2g}$
138 Γ_{8g}	63569	27.00	11 $^4T_{2g}$	21.46	14 2E_g	8.05	13 $^4T_{1g}$
		5.18	21 $^2T_{1g}$				
68 Γ_{7g}	63636	28.44	08 $^2A_{2g}$	24.49	07 $^2A_{2g}$	16.30	12 $^4T_{2g}$
		5.72	21 $^2T_{2g}$	5.48	22 $^2T_{2g}$		

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
139 Γ_{8g}	63653	14.88 8.00	16 $^4T_{1g}$ 06 $^4A_{2g}$	9.67 5.82	22 $^2T_{1g}$ 13 $^4T_{1g}$	9.63	14 $^4T_{2g}$
140 Γ_{8g}	64034	59.30	24 $^2T_{2g}$	5.60	12 $^4T_{2g}$		
69 Γ_{6g}	64043	28.42 9.07	29 $^2T_{1g}$ 21 $^2T_{1g}$	12.10 7.00	09 4E_g 14 $^4T_{2g}$	10.57 6.87	28 $^2T_{1g}$ 11 $^4T_{2g}$
70 Γ_{6g}	64428	35.76 6.83	14 $^4T_{2g}$ 29 $^2T_{1g}$	8.96 6.63	09 4E_g 21 $^2T_{1g}$	6.98 5.82	16 $^4T_{1g}$ 11 $^4T_{2g}$
141 Γ_{8g}	64476	27.95 9.04	15 2E_g 12 $^4T_{1g}$	12.24 8.36	23 $^2T_{2g}$ 08 4E_g	9.44	23 $^2T_{1g}$
69 Γ_{7g}	64541	39.36 10.33	23 $^2T_{2g}$ 22 $^2T_{2g}$	19.52	08 4E_g	18.80	12 $^4T_{1g}$
71 Γ_{6g}	64919	21.08 13.37	23 $^2T_{1g}$ 14 $^4T_{2g}$	19.29 8.59	11 $^4T_{2g}$ 08 4E_g	15.56 5.06	22 $^2T_{1g}$ 28 $^2T_{1g}$
142 Γ_{8g}	64920	16.75 13.21	14 $^4T_{2g}$ 14 $^4T_{1g}$	14.22 6.96	29 $^2T_{1g}$ 13 $^4T_{2g}$	13.62 5.94	18 2E_g 26 $^2T_{2g}$
70 Γ_{7g}	64974	57.99	13 $^4T_{2g}$	28.89	14 $^4T_{1g}$	6.31	09 $^2A_{2g}$
71 Γ_{7g}	65158	26.30 11.35 5.75	25 $^2T_{2g}$ 08 $^2A_{2g}$ 14 $^4T_{2g}$	16.51 9.73	09 $^2A_{2g}$ 12 $^4T_{2g}$	11.38 8.61	07 $^2A_{2g}$ 14 $^4T_{1g}$
72 Γ_{6g}	65319	30.24	13 $^4T_{1g}$	23.63	08 $^2A_{1g}$	16.15	23 $^2T_{1g}$
143 Γ_{8g}	65334	44.14 6.05	14 $^4T_{1g}$ 14 $^4T_{2g}$	25.08 5.09	13 $^4T_{2g}$ 18 2E_g	6.88	16 $^4T_{1g}$
144 Γ_{8g}	65786	17.11 7.26	17 $^4T_{1g}$ 13 $^4T_{2g}$	14.64 5.13	26 $^2T_{2g}$ 16 2E_g	11.80 5.06	24 $^2T_{1g}$ 12 $^4T_{2g}$
145 Γ_{8g}	66046	30.01 8.00	24 $^2T_{1g}$ 17 $^4T_{1g}$	18.16 5.54	25 $^2T_{2g}$ 17 2E_g	9.32	13 $^4T_{2g}$
146 Γ_{8g}	66092	29.75 6.53	06 $^4A_{2g}$ 16 2E_g	15.48 5.89	14 $^4T_{2g}$ 26 $^2T_{1g}$	11.52	17 $^4T_{1g}$

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
73 Γ_{6g}	66167	16.96	26 $^2T_{1g}$	12.49	17 $^4T_{1g}$	9.89	15 $^4T_{1g}$
		7.97	08 $^2A_{1g}$	7.93	14 $^4T_{2g}$	7.79	10 $^2A_{1g}$
		6.72	25 $^2T_{1g}$	5.67	13 $^4T_{1g}$		
72 Γ_{7g}	66213	38.12	09 $^2A_{2g}$	17.16	14 $^4T_{2g}$	11.14	08 $^2A_{2g}$
		10.07	26 $^2T_{2g}$	5.68	25 $^2T_{2g}$		
73 Γ_{7g}	66594	28.55	09 4E_g	15.80	13 $^4T_{2g}$	11.34	26 $^2T_{2g}$
		9.25	14 $^4T_{1g}$	8.60	16 $^4T_{1g}$	6.44	15 $^4T_{1g}$
		5.45	14 $^4T_{2g}$				
147 Γ_{8g}	66659	14.76	06 $^4A_{2g}$	12.82	16 $^4T_{1g}$	11.62	15 $^4T_{1g}$
		9.87	17 $^4T_{1g}$	9.03	16 2E_g	7.65	25 $^2T_{2g}$
		7.54	14 $^4T_{2g}$	6.24	09 4E_g		
74 Γ_{6g}	66794	25.31	15 $^4T_{1g}$	22.21	25 $^2T_{1g}$	12.84	27 $^2T_{1g}$
		12.60	09 $^2A_{1g}$				
148 Γ_{8g}	67106	27.54	09 4E_g	16.08	15 $^4T_{1g}$	9.96	29 $^2T_{1g}$
		9.93	16 $^4T_{1g}$	8.41	13 $^4T_{2g}$	6.22	17 $^4T_{1g}$
		6.16	16 2E_g				
74 Γ_{7g}	67161	44.26	17 $^4T_{1g}$	23.61	26 $^2T_{2g}$	10.26	25 $^2T_{2g}$
		5.00	16 $^4T_{1g}$				
75 Γ_{6g}	67457	17.02	09 4E_g	14.78	26 $^2T_{1g}$	14.07	15 $^4T_{1g}$
		13.90	17 $^4T_{1g}$	10.11	29 $^2T_{1g}$	7.72	16 $^4T_{1g}$
		7.06	13 $^4T_{2g}$				
149 Γ_{8g}	67653	45.02	17 $^4T_{1g}$	17.88	17 2E_g	6.67	26 $^2T_{2g}$
75 Γ_{7g}	67639	44.19	17 $^4T_{1g}$	17.17	09 4E_g	16.26	26 $^2T_{2g}$
		10.07	25 $^2T_{2g}$	5.67	15 $^4T_{1g}$		
150 Γ_{8g}	67849	41.42	27 $^2T_{1g}$	9.87	26 $^2T_{1g}$	7.54	26 $^2T_{2g}$
		6.06	17 2E_g	6.04	15 2E_g		
76 Γ_{6g}	67986	22.13	29 $^2T_{1g}$	14.51	10 $^2A_{1g}$	14.40	16 $^4T_{1g}$
		11.38	28 $^2T_{1g}$	10.01	26 $^2T_{1g}$	5.95	15 $^4T_{1g}$
		5.48	17 $^4T_{1g}$				
151 Γ_{8g}	68018	14.13	17 $^4T_{1g}$	12.41	16 $^4T_{1g}$	10.48	18 2E_g

Tabla A.5: continuación

Estado	Energía	Porcentaje					
		9.61	28 $^2T_{1g}$	7.79	14 $^4T_{2g}$	6.78	27 $^2T_{1g}$
		6.74	26 $^2T_{1g}$	5.02	17 2E_g		
152 Γ_{8g}	68391	39.76	17 $^4T_{1g}$	19.40	29 $^2T_{1g}$	7.70	16 $^4T_{1g}$
		6.84	18 2E_g				

General introduction

f-element ions doped in solids

f-elements suscite significant interest due to the wide range of applications, from high technology to environment protection. Elements like lanthanides and actinides, included as impurities in hosts, give rise to different spectroscopic properties in these hosts, which are found neither in the perfect crystal nor in the free ion.

The interest in new solid materials synthesis capable to produce laser emission or high-intensity UV/VUV fluorescence, or to act as quantum cutters or upconverters, has stimulated both experimental and theoretical study of $f^{n-1}d^1$ electronic states in lanthanide and actinide impurities in ionic crystals. The extension of the technological applications related to the electronic structure of these impurities is very large, including phosphors, scintillators, cathode ray tubes and tunable solid state lasers.¹⁻⁴ Also, the characteristic cascade photon emission is interesting in the development of short-wave, xenon-based, mercury-free and environmentally safe discharge fluorescence lamps.⁵ The research of spectroscopic properties is very important in the separation and quantification of different oxidation states as well as the chemical form of a particular element, because they control some properties like reactivity and biodisponibility. Consequently, the understanding of these properties is very useful in radioactive elements such as actinides, which present high environmental risk, so that a great effort in the experimental and theoretical investigation of these systems has been carried out.

In past decades, the energy levels and transitions of the $4f^n$ lanthanide and $5f^n$ actinide configurations in several solids, which give rise to sharp absorptions and emission lines, have been investigated and characterized using different theoretical methods. However, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ and $5d^n \rightarrow 5d^{n-1}6d^1$ transitions have not received the same attention, partly due to the fact that the presence of these bands in the UV/VUV region, makes them less accesible experimentally, and partly because of the difficulties in their interpretation. Besides, these bands are much broader than $f^n \rightarrow f^n$ bands. This is by reason of the coupling among the *d* electron and the host phonons; the *d* orbital is more extended in space than the *f* orbital, which presents a core-like character, mainly in lanthanides, so that the $4f$ electrons are shielded by the $5s^25p^6$ closed shell and less affected by the ligand field, whereas $5d$ electrons are exposed to covalent interactions with the crystal. In this way, spectroscopy involving *f* states is reasonably understood due to the proficiency of models such as Crystal Field Theory, but the extension to the $f \rightarrow d$ transitions doesn't allow the assignation and identification of electronic states, hindering the interpretation of the observed bands beyond the characterization as $f \rightarrow d$ bands and greatly limiting the ability to infere information. Moreover, little, or almost not any information of the

local structure around the impurity in the $f^{n-1}d^1$ states can be obtained employing the experimental results, which is an important limitation as the bond lengths in these states are significantly different to those in the ground state and those also can be different from the bond lengths in the perfect crystals. This argument can be extended to the $f^{n-1}s^1$ states whose study is establishing the characterization of the so-called impurity-trapped excitons.⁶

These systems are highly interesting from the basic point of view as well, since the knowledge of the $f^{n-1}d^1$ levels position is very important in, e.g., intensities calculation in electronic processes as Raman dispersion, where they act as intermediate states. The knowledge of the structure of the defects is outstanding to understand radiationless decay and charge transfer mechanisms which involve couplings with the host lattice.

Otherwise, ionic solids are among the most studied materials from the beginning of the quantum theory. The reason may be found in the prevalence in these systems of the Coulomb interaction and the possibility, first noticed by Born *et al*, of understanding properties like stability and cohesive force in terms of simple interionic potentials. Since then, the interest in ionic crystals has increased because of the importance of these compounds in materials science and in geophysics.

From the theoretical point of view, the systems composed of lanthanides and actinides represent a challenge due to the highly degenerate f shell, made of fourteen spinorbitals, so there exists a great amount of possible electronic states. This situation worsens by the fact that the partially filled f shell can be associated with other open s , p or d shells in such a way that the *ab initio* research in lanthanides and actinides needs to consider a valence shell made of orbitals located in different spatial regions. Thus, the large number of electronic states makes the study of the electronic structure to be very complicated and requires a correct description of the dynamic correlation. Moreover, the relativistic effects play an important role in these elements and cannot be ignored, both scalar and spin-orbit coupling effects. Finally, the effects of crystalline environment and the interactions between this environment and the defect made by lanthanide or actinide impurities, must be also included in the study of the local properties arising in these materials because of the presence of these impurities.

Structure and purpose of this thesis

The complications inherent to the study of excited states in these systems and the interest, both basic and applied, makes the *ab initio* quantum chemical methods to be very suitable to contribute to outstanding information. Therefore, in this thesis we are going to perform a quantum chemical structural and spectroscopic study of lanthanides and actinides, both as free ions and as impurities in ionic crystals, which will provide with reliable theoretical information of properties related to the ground and excited states of these impurities. This thesis is divided in two general parts: the first of them corresponding to the theoretical methods and the second one devoted to the results.

The theoretical methods section consists of four chapters: the first one is an approach to the different methods used in the study of f -elements doped in solids. The next one exposes the embedding method employed in this thesis: the *Ab Initio* Model Potential met-

hod (AIMP).⁷ Finally, the following two chapters are dedicated to the multiconfigurational and relativistic methods. The systems studied in this work demand special methodological requirements because of their features. The relativistic effects (unavoidable in f -elements), the dynamic correlation effects and the quantum mechanical nature of the interaction between the point defect, made of the impurity and its first neighbours, and the surrounding crystal, must be accurately considered. Thus, the SA-CASSCF/MS-CASPT2 multiconfigurational methods, the SO-CI method for the spin-orbit coupling and the *Ab Initio* Model Potential method, which allows including the relativistic and quantum mechanical host effects, can be successfully applied to the study of electronic structure of lanthanide and actinide impurities in ionic crystals.

In the results section, firstly the trivalent lanthanide ions are studied, from Ce^{3+} to Tb^{3+} , both free ions and as impurities in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. So, this is a systematic study of the lanthanide series. On one hand, the $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transitions in these ions have been studied in many crystals, however, experimental measurements have been carried out in few ions. On the other hand, the empirical models applied to the analysis of experimental results make use of structural information not always available for the excited states. Consequently, the intention of this work is providing with theoretical *ab initio* data of these ions properties, in gas phase and as impurities in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. These ions stay in a high symmetry site of the crystal, with 6 Cl^- surrounding ions in octahedral coordination, which makes easy the calculations and the interpretations without losing the general view. The study of the series, from Ce to Gd, allows knowing the variation with f occupation and Tb has been included to obtain the change after the half filling of the f shell. In this way, we have attempted to obtain the dependence of the structure of the defects and the $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transitions with the number of open shell electrons.

In comparison with lanthanide series, the spectroscopy of trivalent actinide ions has received very little attention. These ions are more unstable than lanthanides, but also they present an important redox activity, that makes uranium form chemically stable species in the oxidation states 2+, 3+, 4+, 5+ and 6+, in contrast with the 3+ dominant oxidation state in lanthanides. The next chapter of this work is dedicated to the spectroscopic study of U^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, for that reason the spin-orbit coupling will be included. The study of $5f^n \rightarrow 5f^{n-1}6d^1$ transitions is more complicated than that of the lanthanides because the first excited configuration is located in a relative low energy range, therefore the gap between $5f^3$ and $5f^26d^1$ configurations is small for U^{3+} and depends on the crystal. In this chapter we are going to study $f \rightarrow f$, $f \rightarrow d$ and $f \rightarrow s$ transitions. This study will be connected with the study of the so-called impurity-trapped excitons and will be performed for the Th^{3+} ion, due to its f^1 configuration, which simplifies the interpretation of the results.

The last aim of this thesis is the study of high-pressure effects in impurities. This study is proposed as an alternative experimental technique for the analysis of excited state bond lengths, because these measurements demand very complicated methodology and no measurements of this kind have been reported yet in lanthanides or actinides. For this purpose, we have chosen one lanthanide ion, Ce^{3+} , in which we will analyze the variations in the electronic states at a spin-free level, and one actinide ion, U^{3+} , where the spectroscopy will be also studied, so that we will include spin-orbit coupling.

Introduction and conclusions of the chapters

Chapter 6: $4f^{n-1}5d^1$ excited states of trivalent lanthanide ions doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$

Introduction

The $4f^{n-1}5d^1$ manifolds of lanthanide ions doped in ionic crystals and the transitions between these states and $4f^n$ states, arouse growing interest due to the variety of technological applications, such as the development of tunable solid state lasers, phosphors and scintillators, cathode ray tubes, etc.¹⁻⁴ Also, the relative positions of the lower states of these $4f^{n-1}5d^1$ configurations and the higher ones of $4f^n$ configurations are relevant in cascade photon emission processes, which are interesting for the development of environmentally safe, mercury-free, short-wavelength Xe-discharge-based fluorescence lamps.⁵ In the same way, the study of these states has also a great interest from the basic point of view, as the knowledge of the $4f^{n-1}5d^1$ levels position is very important, for instance, for the intensity calculations in processes such as Raman scattering, where they act as intermediate states.⁴ Likewise, the knowledge of the defect structure in the $4f^{n-1}5d^1$ excited states, which is very difficult to obtain experimentally, is important to understand processes of radiationless decay and other mechanisms of energy transfer involving lattice coupling.

Even though $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transitions have been studied in many hosts, there are not many ions of the lanthanide series with experimental measurements, both in gas phase and as impurities in crystals, due to the sudden increase in the value of the mentioned transitions along the series. For that reason, empirical models of the interactions between impurity and the crystalline environment have been used in order to interpret these experimental data and to make predictions about the values of these transitions in any lanthanide and any solid.^{4, 44, 105-107} The mentioned models make use of structural and electronic information which is not always available. Judd⁴³ and Morrison⁴⁴ model is an example for the energy differences between the lower levels of the $4f^{n-1}5d^1$ and $4f^n$ configurations. According to this model, $4f \rightarrow 5d$ transition of a lanthanide doped in a host (Δ_{fd}) suffers a red shift of the energy with respect to the same transition in the free ion (Δ_{fd}^0) due to the instantaneous interaction between the excited electron and the induced dipole moment on the ligands. This red shift is defined by two parameters: $\Delta_{fd}^0 - \Delta_{fd} = \sigma_2 S$, where σ_2 depends on the free ion and S depends, among other parameters, on the bond distance between the ion and the first coordination shell. Generally, this

distance is not known and it is usually assumed that there is no lattice relaxation when the impurity forms a part of it, therefore, a model improvement suggests the inclusion of the relaxation in the lattice. Bettinelli and Moncorgé, basing on this model, show a linear dependence of the lower $4f \rightarrow 5d$ transitions in the trivalent lanthanides as a function of the corresponding Ce^{3+} transition in different hosts:¹⁰⁷ $\Delta E(\text{Ln}, \text{A}) = \text{B} + \text{C} \Delta E(\text{Ce}, \text{A})$, where A states for a specific host while B and C are independent host constants. This reasoning has been used with relative success by Dorenbos.^{105, 106} This author has studied the stabilization of these transitions in a great amount of crystals doped with Ce^{3+} and Pr^{3+} , and in a few crystals doped with Nd^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} .^{105, 106, 108–110}

Judd and Morrison model only considers a spherical interaction with the ligands, in other words, it does not take the splitting effect produced by the ligand field into consideration. This effect is taken into account in the Crystal Field Theory for the rationalization and prediction of $4f^{n-1}5d^1$ levels, but it is necessary the knowledge of the d orbitals splitting produced by the octahedral field.⁴ However, this datum is only available in very few cases. One exception is Ce^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ⁶⁷ which, through lack of more information, is used for studying other trivalent lanthanide ions.¹¹¹

The lack of experimental data and the need for parameters in the empirical models, not always available, make the *ab initio* methods of quantum chemistry appear like an alternative to these models for the study of $4f \rightarrow 5d$ transitions in crystals. Thus, the aim of this work lies in producing reliable theoretical values of properties of local states with $4f^{n-1}5d^1$ dominant character, such as equilibrium distances, breathing mode vibrational frequencies, absorption and emission energies and Stokes shifts, as well as in studying the dependence with the number of open shell electrons of the structure and the $4f \rightarrow 5d$ transitions. The lanthanide ions studied have been the eight first ones, from cerium to terbium, doped in the elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. On including terbium, which is the first element in the second half of the series, we are going to see the change in properties after the half-shell filling. The behaviour of the second half of the series is going to be similar to that of the first half, as it makes no difference to consider the $4f$ orbitals with n electrons and with n holes. This is, therefore, a systematic and general study of lanthanide series.¹¹²

$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ elpasolite is a host especially indicated for the study of impurities, due to the fact that Ln^{3+} ions substitute for some Y^{3+} ions in the sites of exact octahedral symmetry, which permits a detailed analysis, both in the ground and in the excited states. Moreover, from the experimental point of view, this host does not present any phase transition at low temperatures, as it is the case of similar hosts, and they are easy to synthesize. Lanthanide ions, when they replace Y^{3+} ions, surround themselves with a first coordination shell of six Cl^- anions,¹¹³ whose positions are directly affected by the replacement. The local electronic states depend mainly on electronic interactions between the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters and the rest of the host lattice, being therefore necessary a method taking into account: (i) relativistic effects in the Ln^{3+} ions, (ii) electron correlation in the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters and (iii) embedding effects, both classical and quantum, produced by the host on the clusters.

We are going to study these ions in $4f^n$, $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ manifolds. In order to do that, we have performed some embedded-cluster *ab initio* model potential (AIMP) calculations in the clusters $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, $(\text{PrCl}_6)^{3-}$, $(\text{NdCl}_6)^{3-}$, $(\text{PmCl}_6)^{3-}$, $(\text{SmCl}_6)^{3-}$, $(\text{EuCl}_6)^{3-}$, $(\text{GdCl}_6)^{3-}$ and $(\text{TbCl}_6)^{3-}$, embedded in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, as well as in the Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} free ions. We have also studied the free ions because it is very common to refer to the $4f \rightarrow 5d$ transitions in crystals as

the result of a depression with respect the corresponding free-ion transition plus a splitting due to ligand field effects, as they are an important reference for the study of these transitions in crystals. But, again, there exist a few experimental data of these transitions in free ions, so sets of estimated values are used.^{114,115} This work does not include the spin-orbit coupling, as the expected effect is very small in the case of geometries and is not quite marked in the spectroscopic shift and splitting.

Conclusions

The $4f \rightarrow 5d$ transitions have been studied in many crystals, but there exist experimental measurements in very few ions of the lanthanide series, both in gas phase and in solids. For this reason, empirical models are used in order to interpret these experimental data and make predictions in any lanthanide and in any host. However, these models make use of information that is not always available. Thus, in this section we have obtained theoretical values of properties associated to the local states with $4f^n$ and $4f^{n-1}5d^1$ prevalent character, both in gas phase as an impurities in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. That is to say, we have obtained the dependence with the number of open shell electrons of the structure and the $4f \rightarrow 5d$ transitions in these impurities.

Specifically, we have studied the trivalent lanthanide ions, from Ce to Tb, and have obtained, for the defects made of the lanthanide and its first coordination shell, $(\text{LnCl}_6)^{3-}$, the bond lengths and breathing mode vibrational frequencies in the $4f^n$, $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ configurations, and their variations in the $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ and $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(e_g)^1$ transitions. We have also calculated the minimum-to-minimum and vertical transition energies, as well as the Stokes shift and an estimation of the spin-flip energy. In the case of the free ions, we have calculated the $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transitions and the fourth ionization potential. All the results have been obtained at the MS-CASPT2 level.

In the study of the free ions, the comparison between the calculated values of the fourth ionization potential and the experimental ones is quite satisfactory and we can expect the correction of the differences on including the spin-orbit coupling. Regarding the $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transitions, we have found a very pronounced variation across the series, which is controlled by the $4f$ orbitals ionization potential.

Studying the clusters structure, we find the following equilibrium distance pattern, which can be considered as general for the lanthanide series:

$$R_e[4f^{n-1}5d(t_{2g})^1] < R_e[4f^n] < R_e[4f^{n-1}5d(e_g)^1]$$

This trend does not agree with the general belief that the equilibrium distances in the $4f^{n-1}5d^1$ states are greater than that in the $4f^n$ states, which may involve different interpretations of luminiscence mechanisms. There are no experimental data in the literature for the equilibrium distances in the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ states, but there are some estimations, out of vibrational progressions analysis, of the shift of these bond lengths in the $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ transition. These estimations are limited to the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tb}^{3+}$ systems, and only in the last one the shift is expected to be negative, like that found in the *ab initio* calculations. The comparison between the experimentally estimated values and the calculated ones show that the calculations underestimate the

experimental values. As for the vibrational frequencies, they do not change much with the excitations across the series and seem to be slightly overestimated as compared to the experimental values obtained for Ce^{3+} and Tb^{3+} .

In the study of $4f \rightarrow 5d$ transitions, it is noticed that the variation in them across the series is very similar to that found in the free ions. This is so because the ligand field effect and the baricenter stabilization is quite constant and the exchange interaction is similar to that of the free ions.

The depression of the transitions to the baricenter in the impurities with respect to the $4f \rightarrow 5d$ transitions in the free ions is due, in two third parts, to the dynamic correlation effects of the ligands, while the remainder third part is due to orbital relaxation, charge transfer and covalency. That is, the instantaneous polarization effects of the ligands that the Judd-Morrison model takes into account are only responsible for two thirds of the total depression of the transition. The additional stabilization of the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ transition is due to the $5d(t_{2g})$ orbitals stabilization by the ligand field.

Likewise, we have obtained the Stokes shift, calculated as the difference between the absorption and emission energies, and its comparison with the scarce experimental data suggests the existence of a systematic underestimation, which expresses the underestimation in the bondlength change in the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitations.

Finally, we have considered the spin-flip energy as the difference of energy between the high and low spin transitions. This energy is determined by the $4f - 5d$ exchange energy, and we have noticed that it follows a growing tendency across the series and is very similar in the free ions as well as in the impurities.

Chapter 7: U^{3+} as a free ion and doped in Cs_2NaYCl_6 . $5f^3$, $5f^26d^1$ and $5f^37s^1$ manifolds

Introduction

Actinide elements generate a great interest, not only from the technological point of view but also from the social one, because of their radioactive nature and their implications in the development and proliferation of nuclear fuel and armament, as well as in the processing and management of the generated residues and the environmental problems they create. For that reason, a great technological and multidisciplinary effort has been carried out and it has been recognized the need for a study at the basic level of these elements and their compounds in order to obtain a greater knowledge about their nature and properties.

From the materials science point of view, the spectroscopic properties of actinide impurities in crystals, as well as lanthanide impurities, are very interesting, both basic and applied. For instance, the relative energies of $5f^n$ and $5f^{n-1}6d^1$ configurations determine properties like the existence or not of luminescence, which is very important in the solid-state lasers development. However, the electronic spectroscopy of trivalent actinide ions has not been much studied as compared with the lanthanide spectroscopy. One evident reason is the instability of most of these elements, but it is also the great redox activity they present. The $5f$ shell in actinides has a greater spatial extension than the $4f$ shell in lanthanides, in such a way that these f electrons, in the lighter actinides, are an active part of the bond and make the uranium, for instance, form chemically stable species in 2+, 3+, 4+, 5+ and 6+ oxidation states. Thus, the synthesis at room temperature of crystals doped with U^{3+} gives rise to products containing uranium in several oxidation states. This has extremely limited the quantity and type of experiments with these elements, causing a lack of experimental data. But the technological and social relevance of actinide chemistry makes *ab initio* theoretical calculations in this part of the periodic table more important than in other elements.

The first studies of U^{3+} -doped crystals date from the beginning of the decade of the '60s, caused by their potential use as infrared lasers. Many studies on U^{3+} doped in CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 ^{134,135} were carried out, but the coexistence of uranium ions with different oxidation states provoked discrepancies in the interpretation of the experimental data. In the '70s, the issue of different works with analysis of $f \rightarrow f$ transitions gave rise to electrostatic, spin-orbit and crystal field parameters, among others.¹³⁶ In 1980, Carnall and Crosswhite¹³⁷ study the $LaCl_3:U^{3+}$ system, from which they make estimations of spectroscopic data from the free ion. In the '80s decade, the Cs_2NaYCl_6 elpasolite has been studied and it has resulted in $f \rightarrow d$ absorption spectra.¹³⁸⁻¹⁴⁰

The theoretical study of these elements is usually carried out using the Crystal Field Theory formalism, according to which the energy levels structure comes up from the consecutive interaction of different Hamiltonians with the wave functions, gradually removing degeneracies.¹⁴¹ Thus, we have some interactions due exclusively to the free ions and some interactions with the ligands. For the case of f states, the reproduction of the energy levels in the free ions requires 19 parameters,¹⁴²⁻¹⁴⁴ which are obtained by means of least squares adjustments from experimental data. When we consider the ligand field, we see that these parameters, in the case of actinides, present a magnitude two times greater

than in the case of lanthanides, being of the same order of magnitude than the spin-orbit interaction. This results in a splitting much more greater of the levels of the free ions than in the lanthanides, generating a structure much more complicated.¹⁴¹ All this complication associated to the theoretical and experimental study of actinides shows the usefulness of carrying out *ab initio* calculations in these elements.

In this work, we are going to study U^{3+} structure and spectroscopy as an impurity in the Cs_2NaYCl_6 elpasolite, because it is a high symmetry host, where the uranium is placed in an exact octahedral site, making easier the electronic structure analysis. The $f \rightarrow d$ energy levels in these elements are involved in cascade emission processes,⁵ they act as intermediate states in Raman scattering,⁴ and in upconversion processes¹⁴⁵ (a process by which the light emitted has a greater energy than that used in the excitation). Besides, the relatively low energy of $5f^{n-1}6d^1$ levels of actinides, as compared to the lanthanides, makes the analysis of $5f \rightarrow 5f$ spectrum more complex.¹¹³ For that reason, in this section we are going to study the spectroscopy involving $f-f$ and $f-d$ transitions. Moreover, we are going to study the free ion, as it is an important reference to consider the electronic structure of this ion as an impurity in solids later on. Furthermore, because the experimental study of isolated f elements is extremely complicated, there is a lack of experimental data in the literature, where we can find some extrapolated values from solid-state experiments.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸

Conclusions

The study of the electronic structure of the free ion is very useful to the interpretation of the results obtained in the $(UCl_6)^{3-}$ cluster. The $5f^26d^1$ manifold has been previously calculated,¹⁵¹ and this section completes that knowledge with the $5f^3$ manifold. In addition, the achievement of this data provides relevant information to the field of the spectroscopy of actinides in gas phase, as there are no experimental data of the $5f^n$ manifolds in none of these elements. In the case of lanthanides, there are only spectroscopic data for the Pr^{3+} ion.¹⁴⁶ Thus, the values usually considered as experimental are, in fact, extrapolated from solid-state experiments.

Therefore, in this section we have carried out *ab initio* calculations in the free-ion U^{3+} , based on Cowan-Griffin-Wood-Boring-AIMP Hamiltonian, which we have compared to other *ab initio* calculations performed with Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian and to the available data in the literature for this ion, which are extrapolations from studies in the $LaCl_3:U^{3+}$ system.^{147,148} The analysis of the results shows that the data commonly mentioned as experimental are an underestimation of the actual values and our theoretical results are an overestimation of about 1000 cm^{-1} , in the line of similar *ab initio* calculations in free ions.

We have also studied the structure and spectroscopy of U^{3+} ion doped in Cs_2NaYCl_6 elpasolite in the $5f^3$, $5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^26d(e_g)^1$ and $5f^27s^1$ configurations. Unlike the calculations carried out in lanthanides, in the chapter 6 of this work, we have included the $5f^27s^1$ manifold too, because it is quite closer in energy to $5f^26d(e_g)^1$ manifold than the corresponding one in the case of lanthanides, and there exists an important interaction between both of them.

Regarding $(\text{UCl}_6)^{3-}$ cluster structure, we have found the following equilibrium distances pattern:

$$R_e[5f^26d(t_{2g})^1] < R_e[5f^3] < R_e[5f^27s^1] < R_e[5f^26d(e_g)^1]$$

that is, the same patter obtained in the study of lanthanide impurities but, besides, we have noticed that $5f^27s^1$ states present equilibrium distances placed among those of the $5f^3$ and $5f^26d(t_{2g})^1$ states. These results, together with those found in the lanthanide study, suggest that this behaviour of the bond distances is common to the lanthanide and actinide series.

For the spectroscopy study, we have carried out calculations including spin-orbit coupling making use of the same Hamiltonian than in the free ion. Firstly, in studying the $f \rightarrow f$ spectrum we have found that the calculation results compare satisfactorily with the experimental data,¹¹³ except for some discrepancies in the arrangement of the states associated to each J level. We have discussed the reason making the previous interpretation of the experiment not conclusive and have proposed some assignment changes.

We have performed a study of $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$, $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ and $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$ transitions, including again the spin-orbit coupling, which give rise to a great amount of states. We have completed the $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ transitions calculation previously performed¹⁵¹ with the oscillator strengths and have made a simulation of the complex experimental absorption.¹¹³ Transitions to $5f^26d(e_g)^1$ and $5f^27s^1$ levels appear in high energy zones, over 50000 cm^{-1} , and present a great configurational mixing.

We have analyzed the experimental $5f \rightarrow 6d$ absorption, from which only three electronic origins have been detected, in view of the simulation of the experimental $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ absorption band, starting from the spin-orbit results and making use of Heller approach.^{161,162} The experimental spectrum consists of four bands associated to vibrational structures corresponding to $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ transitions. Our simulation reproduces the four bands noticed, but the intensity ratio differs from the experiment: the first and the thirds bands should be more intense. Analyzing the four bands separately we can notice that the said bands are built on multiple electronic origins instead of individual ones and their structure is quite complex. So, the first band is built on four electronic origins, the last three of them coincide in energy with the first phonon of the first origin. The second band is made up of the following five electronic origins and overlappings occur as well. The third band is composed of three origins and the first two of them are overlapped and, finally, the fourth band is very complex and is built on eight origins basically. According to these results, it has been possible to make a detailed interpretation of the experimental band, which is made up of 24 electronic origins. This interpretation is not conclusive but it shows the great complementarity existing between the experimental information and the information obtained in *ab initio* calculations in these systems.

Chapter 8: Impurities in ionic crystals under high pressure. Effects on structure and spectroscopy of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:U}^{3+}$

Introduction

The ability to predict and control the luminescence properties has long been an objective in materials science field. Solid state lasers, solar energy conversion, phosphors, etc., are examples where precise control over the wavelength and efficiency of luminescence is essential for optimizing performance and extending the range of applications.¹⁶³

Luminescence properties of materials doped with transition metal, lanthanide and actinide ions, are controlled by the chemical and physical interactions between the impurities and the material. The most important interactions occur in the first coordination shell, where factors such as bond lengths, bond angles, coordination number and covalency determine the energy and splitting of the electronic states involved in luminescence. Secondary effects associated with more distant neighbours are also frequently important and depend on the system.⁷ Thus, in crystalline solids, ligands in the first coordination shell are strongly bonded to second nearest neighbours, so that the spatial distribution and electronic interactions of ligands in the first coordination shell are constrained.

The design of luminescence materials requires a systematic understanding of the relationship between the defect made of the impurity and the nearest neighbours and absorption and emission properties. One of the several approaches to this investigation is based on using high hydrostatic pressure as it can influence the bonding interactions that are responsible for the luminescence properties of the electronic states.

High pressure studies are complementary to the conventional chemical composition approach, in which, by changing chemical composition, it is possible to study the relationship between bonding and luminescence properties, and offer several advantages. For example, with high pressure we can continuously vary luminescence properties, while variations in chemical composition, on the contrary, lead to discrete changes. The continuous tuning capability of pressure provides new opportunities for correlating structure and bonding with these properties. Also, high pressure provides the potential for achieving structures, phases and electronic states that are not achievable through other methods, as variations in pressure alter the relative stability of different states and offer the possibility of creating new states with new properties.

The ability of pressure to systematically vary the energies of electronic states is one of the unique attributes to probe the luminescence properties of materials.^{164–166} The magnitude of pressure-induced effects is directly related to the stiffness of the material and the nature of the electronic states considered. Materials with high bulk moduli are difficult to compress and show small pressure shifts of electronic energy states in comparison to materials with low bulk moduli. Besides, the nature of electronic states is important because it determines the interaction of these states with the surrounding lattice, so that states that interact strongly with the lattice are affected more significantly by pressure than states that interact weakly. f orbitals, in lanthanides and actinides, are partially shielded so they interact weakly with the lattice and small effects in $f \rightarrow f$ transitions are expected. However, in $f \rightarrow d$ transitions, one electron is exposed to greater interactions with the lattice and larger pressure shifts are expected.

In addition to altering the energies of electronic states, pressure also influences the lifetimes of excited states. Decay processes are affected when the coordination environment or the energy level structure of the luminiscent is altered by pressure. For example, radiative decay rates are affected when an emitting state is comprised of a quantum mechanical mixture of two or more pure electronic states that have different radiative decay rates and different behaviour with pressure. This characteristic response of the electronic states with pressure can be used to alter the order in the electronic states and stabilize new luminiscence processes.¹⁶³

The recognition of pressure as a valuable tool for the study of luminiscence properties of materials and the availability of diamond and sapphire anvil cells, has lead to an increasing number of experimental spectroscopic studies under high pressure.^{163,167–169} Very often, these are broad band studies rather than high resolution ones and, as a consequence, the structural information deduced from the absorption and emission spectra is limited. In these circumstances, *ab initio* calculations can be used to provide detailed structural information that complements the experiments, so enhancing the usefulness of this broad band spectroscopic studies under high pressure.¹²⁶ Moreover, *ab initio* calculations can cooperate in the interpretation of the experimental information and provide a microscopic description of the processes involving structural changes and energy exchange due to high pressure. We propose that spectroscopic studies under high pressure are an alternative experimental technique to prove or reject the predicted bondlength shortening upon $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ excitation. As it is shown in previous sections, quantum chemical calculations of structure and spectroscopy of octahedral lanthanide and actinide complexes, show that the bond length between metal and ligands shortens upon this $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ excitation, which contradict the widespread assumption that bond length increases upon $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ excitations. A direct experimental proof of the bond shortening could be obtained by means of extended x-ray-absorption fine structure (EXAFS) experiments. However, excited-state EXAFS measurements are extremely demanding and, as a matter of fact, no successful experiments of this kind have yet been reported in f elements in solid or liquid media, to our knowledge. Quantum chemical calculations show a red shift of $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ transition with pressure which can be related to the bondlength shortening upon this excitation. More generally, the sign of the bondlength change upon excitation determines the sign of the slope of the transition energy with pressure.¹²⁷

Many of the systems studied under high pressure consist of host lattices doped with transitions metals and lanthanides in low concentration. The research carried out in systems like $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$,¹⁷⁰ $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}^{3+171}$ or $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+172}$ shows the existing interest in the study of structure and luminiscence properties of these elements by their modification using pressure. In these kind of experiments, it is shown the redshift of the lowest $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ transitions, as found in *ab initio* calculations and which is related to the bondlength shortening upon this excitation. This experimental result supports the theoretical one, however, we are not aware of experiments performed in the systems studied in this work, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$. Measurements of $4f^1 \rightarrow 5d(t_{2g})^1$ transition in cerium and $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ transtion in uranium under high pressure, would corroborate or not the predicted bondlength shortening. It is remarkable that the *ab initio* results obtained in this work have aroused enough interest as to motivate different experimental groups, specifically P. A. Tanner's group in Hong-Kong and M. Grinberg's group in Gdańsk, where high-pressure $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ absorptions are planned.

In this section, we are going to study structure and spectroscopy of Ce^{3+} and U^{3+} doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ under high hydrostatic pressure and we will propose the correspon-

ding experimental studies as an alternative to the very demanding excited-state EXAFS measurements to support the bondlength shortening found in *ab initio* calculations.

Conclusions

From a structural point of view, we find that the bond lengths shorten with pressure, but the pattern of these bond lengths, systematically found in *ab initio* calculations, is preserved: $R_e[f^{n-1}d(t_{2g})^1] < R_e[f^n] < R_e[f^{n-1}d(e_g)^1]$. Besides, we have studied the $5f^27s^1$ manifold in U^{3+} , which presents equilibrium bond lengths longer than the corresponding to the $5f^3$ manifold, near to the ones of the $5f^26d(e_g)^1$ manifold.

The sign of the shift of the electronic transitions with pressure is the same than that of the shift of the bond length in these transitions:

$$\text{sign } \frac{d\Delta E(i \rightarrow f)}{dP} = \text{sign } \Delta R_e(i \rightarrow f) \quad (\text{A.10})$$

therefore, $f^n \rightarrow f^n$ transitions are slightly affected by pressure, as the equilibrium bond lengths almost change with these transitions. $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ transitions shift to lower energies as the bondlength shift is negative, and $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ and $f^n \rightarrow f^{n-1}s^1$ transitions shift to higher energies because of the positive bondlength shift. Also, we find that, for the U^{3+} , $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$ transition is more affected by pressure than the $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ one, contrary to the expected as the magnitude of the bondlength shift is greater in the last transition than in the former one.

We have studied, in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:U^{3+}$, the effect of pressure taking into account the spin-orbit coupling, and the result is similar to that of the spin-free calculations, because the variations due to the spin-orbit coupling in equilibrium distances and vibrational frequencies are very small. We have performed simulations of the $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ absorption band using different values of pressure, and we have compared the results with the band obtained at ambient pressure in chapter 7, which was used to make a detailed assignment of the experimental spectrum. The result of the simulations shows that the absorption bands are shifted to lower energies due to the bondlength shortening in the transition, but the general shape of the spectrum is preserved: we see four bands with the same intensity ratios, though small changes in certain bands are observed.

Comparing Ce^{3+} and U^{3+} results, we find that the slope of $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ transition is greater in Ce^{3+} than in U^{3+} . However, the slope of $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ transition is greater in U^{3+} than in Ce^{3+} . This is so because the slope of the transition is proportional to the magnitude of the bondlength shift with this transition, $|\Delta R_e|$, which is greater in $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ transition in Ce^{3+} and greater in $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ transition in U^{3+} .

The effect of high hydrostatic pressure points to the experimental detection of the bondlength shortening using high-pressure absorption measurements. The results obtained in this work propose the corresponding high-pressure spectroscopic experiments as a relatively simple alternative to the demanding excited-state EXAFS techniques, which would ultimately prove or reject the result systematically found in *ab initio* calculations. There exist high-pressure measurements in lanthanides doped in different materials, where the redshift of the $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ is observed,^{170,172,176} but we are not aware of experiments in the systems studied in this section.

Chapter 9: Quantum chemical study of the formation of impurity-trapped excitons in actinides doped in solids

Introduction

In previous sections, we have studied $f \rightarrow f$, $f \rightarrow d$ and $f \rightarrow s$ transitions of lanthanides and actinides in crystals, due to the interesting luminescence properties related to these transitions.

Besides, there also exist processes known as “anomalous luminescence processes” which are emission bands strongly redshifted. These bands were observed by McClure and collaborators in $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$, and were assigned as emissions from the so-called “impurity-trapped excitons”, which consist, quoting the authors, of a bound electron-hole pair with the hole localized on the impurity and the electron on the nearby lattice sites, so that in the Yb^{2+} -doped SrF_2 , the hole is produced on the Yb^{2+} impurity site and the electron is delocalized outside the $(\text{YbF}_8)^{6-}$ cluster, over the 12 next Sr^{2+} neighbours. This charge spill allows the fluorine ligands to come closer to the impurity, which makes the Yb-F bond length closer to an $(\text{YbF}_8)^{5-}$ defect. The authors study the photoionization energies of several impurities in ionic crystals and, comparing the onset of photoconductivity with the onset of absorption due to the localized transition in the impurity, they find that, in systems like $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{2+}$, the ionization occurs in the range of $f \rightarrow d$ absorption energies, but regarding $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$, the onset of photoconductivity is below the absorption energy. When studying emission, they find that the band is greatly shifted to lower energies, so that this band is assigned to an impurity-trapped exciton located lower in energy than the $f^{n-1}d^1$ states.

These states have been observed in different hosts doped with heavy elements, changing notably their spectroscopic properties,^{177–179} but there isn’t, in the literature, either a detailed characterization of the electronic structure nor simple models to predict the existence of these states. The first *ab initio* characterization has been recently carried out in the study of the $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ system.¹⁸⁰ This study has shown that the $5f^{17}s^1$ manifold is located at lower energies than the $5f^{16}d(e_g)^1$ manifold and with particularly short equilibrium bond lengths, near to that of a cluster made of U^{5+} . These kind of states indicate the existence of an impurity-trapped exciton and have been described as $5f^{17}s^1$ states where the $7s$ orbital is very diffuse but its charge density is not localized on the nearby lattice sites, as suggested by McClure, but on the boundaries of the $(\text{UF}_6)^{2-}$ cluster.

However, when studying U^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ in this thesis, we find that the $5f^{27}s^1$ manifold is located near over the $5f^{26}d(e_g)^1$ manifold and with similar, though little shorter, equilibrium bond lengths. Therefore these states at high energies and with equilibrium bond lengths near to that of the $5f^{26}d(e_g)^1$ states, correspond to local states in the cluster with analogous characteristics to that of the $5f^{26}d(t_{2g})^1$ and $5f^{26}d(e_g)^1$ configurations, contrary to the impurity-trapped excitons found in $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. So we have two clearly different kind of states but with similar configurational nature: impurity-trapped excitons and local states. In this situation, the question is which are the circumstances to determine the formation of one or the other kind of excited states. The case that the impurity-trapped excitons exist in a fluoride crystal while not in the chloride one, hold with the idea that the metal-ligand distance (shorter in the fluoride crystal) is a key factor for the existence of impurity-trapped excitons. Nevertheless, calculations performed in the chloride elpasolite

with extraordinary short U-Cl bond lengths, did not show the presence of these excitons, probably due to the fact that the interaction among ligands at a very short distance is important enough to introduce new factors capable to obscure the analysis. To avoid this problem, we decided to perform calculations in the following system: $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{U}^{3+}$, whose embedding potentials have been obtained for this purpose. Besides, this study could be connected with a high pressure study, as this lattice has the same structure than the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ one, so it would be like “chemical pressure” compared to hydrostatic pressure. The results show the presence of $5f^27s^1$ states at lower energies than that found in the chlorine elpasolite and with notably short bond lengths, even shorter than the $5f^26d(t_{2g})^1$ equilibrium bond lengths, which seems to be an impurity-trapped exciton. But the study of these states in U^{3+} , with three open-shell electrons, is complicated because of the configurational mixing and, therefore, difficult to assign the different states. We can elude this situation studying Th^{3+} , which presents only one valence electron.

Conclusions

We have carried out *ab initio* calculations in $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{U}^{3+}$ and the results have been compared to that of the chlorine elpasolite, so as to study the effect of Cl^- to F^- ligand substitution. Next, calculations in $(\text{UCl}_6)^{3-}$ and $(\text{UF}_6)^{3-}$ clusters *in vacuo* have been performed to estimate the embedding effect. The results show that changing Cl^- by F^- , that is to say, shortening the bond distance, facilitate the formation of impurity-trapped excitons and is noticed how the bond lengths of the $5f^27s^1$ shorten and shift to lower energies. The clusters *in vacuo* calculations provide similar results but the configurational mixing worsen the analysis. To avoid that, we repeat the calculations using an one open-shell metal: Th^{3+} .

The results obtained in the calculations done in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Th}^{3+}$ and in $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Th}^{3+}$ are equivalent to that obtained studying U^{3+} : in the chloride host, $7s^1$ state is located near over $6d(e_g)^1$ state and with similar equilibrium bond length, while in the fluoride host appears at lower energy than that of the $6d(e_g)^1$ state and with quite shorter bond length. Studying $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ and $(\text{ThF}_6)^{3-}$ clusters *in vacuo*, we find that both $7s^1$ and $6d(e_g)^1$ states are impurity-trapped excitons.

We have posed, to analyze the results, a simple model based on three main factors: the electrostatic potential barrier produced by the metal-ligand interaction, the electronic density transfer by means of charge transfer and covalency, and the electrostatic potential barrier produced by the embedding. The theoretical method applied is the CSOV (constrained space orbital variation) method,^{131,132} according to which, a detailed and quantitative analysis of the bonding interactions can be made by constraining the variation of the molecular orbitals in controlled steps, where only specific orbital rotations are allowed. Using this method we will be able to study the role of charge transfer and covalency in the formation on impurity-trapped excitons. The calculations have been carried out at a spin-free, CASSCF level, sufficient for a correct description of the bonding interactions. Metal-ligand equilibrium bond length and electronic density will provide information about the electronic state nature in such a way that, when the bond lengths are particularly short it will imply large delocalization of the electronic density, allowing the ligands to come closer and then, we will be able to say that this state is an impurity-trapped exciton.

We have examined bonding interactions in $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ and $(\text{ThF}_6)^{3-}$ clusters *in vacuo*. The embedding was not taken into account in the CSOV analysis because, in this way, we have more freedom to study equilibrium bond lengths and study the electronic density behaviour without the effect brought about the embedding. This effect is analyzed when comparing the last CSOV step with the results obtained in the crystal. Next, we summarize the results in both clusters:

$7s^1$ exciton:

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: There exist three different situations, depending on the degree of charge transfer and covalency allowed:
 1. If $7s$ orbital covalency is not allowed and there exists charge transfer to virtual molecular orbitals of the metal and to $5f$ orbitals (which are not good charge acceptors), we find that $7s^1$ state cannot be considered as an exciton, with equilibrium bond length similar to that of the $6d(e_g)^1$ state, and the electronic density is localized on the cluster.
 2. If $7s$ orbital covalency is still not allowed but there exists charge transfer to molecular orbitals other than the virtuals and $5f$, then two different minima appear in the potential energy curve: one located at very short bond distances whose electronic density is quite delocalized and corresponds to an exciton, and the other located at bond distances near to that of the $6d(e_g)^1$ state whose density is localized on the cluster.
 3. When charge transfer and covalency is allowed to any orbital, including $7s$, there exists only one situation, with very short bond length and delocalized charge. It corresponds with an exciton.
- $(\text{ThF}_6)^{3-}$: In this cluster, $7s^1$ state is always exciton-like, even in the so-called ionic step, where orbital mixing between Th and F is not allowed, which denotes that the presence of the electrostatic potential barrier is sufficient to generate this kind of state. Even though, we can ascertain two different situations:
 1. There exists only one minimum in the potential energy curve, corresponding to an exciton-like state.
 2. There exist two minima, both with exciton-like character. This situation takes place when charge transfer to any orbital but $6d(e_g)$ is allowed. When these $6d(e_g)$ orbitals receive charge density, the situation leads to another one with only a minimum in the potential curve.

$6d(e_g)^1$ exciton:

- $(\text{ThCl}_6)^{3-}$: There exist two different situations, being determined by the $6d(e_g)$ orbitals covalency and being unaffected by the existence or absence of charge transfer to any other orbital:
 1. If $6d(e_g)$ orbitals covalency is not allowed, $6d(e_g)^1$ is a regular state, with its electronic density localized on the cluster and larger bond length than that of $5f^1$ and $6d(t_{2g})^1$ states.

2. If $6d(e_g)$ orbitals covalency is allowed, two minima in the potential curve appear, the first with regular local character and the second, with very short bond distance and delocalized electronic density. Therefore, it can be said that $6d(e_g)^1$ state also behaves as an impurity-trapped exciton.

■ **(ThF₆)³⁻**: There exist three different situations:

1. If orbital mixing between Th and F is not allowed (ionic step), only one minimum in the potential curve appears, with bond distance corresponding to a regular $6d(e_g)^1$ state.
2. If charge transfer is allowed to any orbital but $6d(e_g)$, there exist two minima in the potential curve.
3. If $6d(e_g)$ orbitals covalency is allowed, the situations get stabilized into one minimum in the potential curve, presenting this state an exciton-like character.

Finally, when the embedding is included, in the case of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Th}^{3+}$, both $7s^1$ and $6d(e_g)^1$ states lose the exciton-like character, because the embedding behaves as an external potential barrier which avoids electronic density from delocalizing. Regarding the different behaviour between $7s$ and $6d(e_g)$ orbitals, this is because $7s$ orbital is bigger and is more affected by the barrier of the ligands than $6d(e_g)$ orbitals. In this way, depending on the polarization of the ligands, they will come closer to the metal and will cause $7s$ orbital density delocalization. However, $6d(e_g)$ orbitals are more internal and ligand polarization is not able to generate an exciton-like state, even though $7s$ orbital covalency, this orbital is bigger but also spherical and more diffuse, is capable to generate a $6d(e_g)^1$ exciton. Is the $6d(e_g)$ orbitals own covalency which determines the formation of two minima in the potential curve, due to the fact that these orbitals are good charge acceptors and are located in the approaching direction of the ligands.

Regarding the $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6\text{:Th}^{3+}$ system, we find that $7s^1$ state is an impurity-trapped exciton while $6d(e_g)^1$ is a local state. This is because $7s$ orbital is more external and the F^- ligand barrier is nearer than that of Cl^- ligands, enough to delocalize the $7s$ orbital electronic density so that the embedding is unable of holding it. Thus, this orbital presents always the density delocalized though charge transfer to other orbitals can stabilize slightly different situations. Nevertheless, $6d(e_g)$ orbitals experience a gradual change, depending on the charge transfer and covalency, being a local or and exciton-like state. This different behaviour of $7s$ and $6d(e_g)$ orbitals is due to the previously mentioned reasons: different size and ability to accept charge density.

In summary, we find that the vicinity of the ligands to the metal together with charge density transfer, favor the formation of impurity-trapped excitons. However, the embedding behaves as an external potential barrier which favor the formation of local states. Moreover, the extension of the orbitals and their ability to accept charge from the ligands must be taken into account. The combination of these factors will turn out to be an impurity-trapped exciton or a local state.

General conclusions

This chapter is a brief summary of the results obtained in the present work:

- We have obtained structural parameters (equilibrium bond lengths and breathing mode vibrational frequencies) of the point defects composed from trivalent lanthanide ions, from Ce^{3+} to Tb^{3+} , doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, in the first states of $4f^{n-1}5d^1$ configurations ($n = 1 - 8$) as well as $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ minimum-to-minimum transitions, absorption and emission energies, the Stokes shift and an estimation of the spin-flip energy. Moreover, free-ion $4f \rightarrow 5d$ transitions and ionization potentials have been calculated as well. These results provide reliable and relevant information of the ground and excited states of these systems, crucial in the study of their luminescence properties and, regarding the excited states, very difficult to obtain from experiments. Besides, they contribute, from the point of view of *ab initio* calculations, to a comprehensive understanding of $4f \rightarrow 5d$ transitions as well as of the models used in their study.
- We have performed a spectroscopic study of the free-ion U^{3+} . The analysis of the $f \rightarrow f$ spectrum provides information about the structure of the lowest electronic levels and complements the information found in the literature which actually consists of estimates made out of experiments in solids. The present calculations suggest that the $5f^3$ levels of the free ion lie between these calculations and the estimates usually referred as experimental data.
- The theoretical $f \rightarrow f$ spectrum of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ compares fairly well with the experimental values except for some discrepancies in the arrangement of the states associated to each J level. We have discussed the reason making the previous interpretation of the experiment not conclusive and have proposed some assignment changes.
- We have completed the $5f^3 \rightarrow 5f^26d(t_{2g})^1$ transitions calculation previously performed with the oscillator strengths and have made a simulation of the experimental absorption band. The $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ and $5f^3 \rightarrow 5f^27s^1$ transitions have also been studied. We have analyzed the $5f \rightarrow 6d$ absorption band, where only three electronic origins were detected. According to these results, it has been possible to make a detailed interpretation of the experimental band, which is made up of 24 electronic origins. This interpretation is not conclusive but it shows the great complementarity existing between the experimental information and the information obtained in *ab initio* calculations in these systems.
- We have performed a structural and spectroscopic study of Ce^{3+} and U^{3+} doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ under high hydrostatic pressure. The results show that the effect

of pressure in electronic transitions is related to the change of the metal-ligand equilibrium distance in these transitions. The simulation under high pressure of the $5f^3 \rightarrow 5f^26d(e_g)^1$ absorption spectrum in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ has been carried out and a redshift of the band is observed. At sight of these results, high pressure experiments have been proposed as a relatively simple alternative for the experimental study of equilibrium bond lengths that, in the case of excited states, is very demanding.

- We have performed an analysis of the agents which are responsible for the formation of the so-called impurity-trapped excitons, which consist of a bound electron-hole pair with the hole localized on the impurity and the electron delocalized on the boundaries of the cluster ligands. The following systems have been studied: $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{U}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Th}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Th}^{3+}$, as well as the following cluster *in vacuo*: $(\text{UCl}_6)^{3-}$, $(\text{UF}_6)^{3-}$, $(\text{ThCl}_6)^{3-}$ and $(\text{ThF}_6)^{3-}$. We have analyzed the bonding interactions in the thorium clusters using the CSOV method and a simple model of these interactions has been posed, based in three main factors: the electrostatic potential barrier produced by the metal-ligand interaction, the electronic density transfer by means of charge transfer and covalency, and the electrostatic potential barrier produced by the embedding.

The calculations performed in this thesis, together with the previous work in the field of heavy metal impurities in ionic crystals, reveals the capability of wavefunction based *ab initio* methods of quantum chemistry to provide relevant structural and spectroscopic information in these systems. Moreover, it is clear the actual complementarity existing between the experimental information and the information obtained in *ab initio* calculations in these systems.

Publicaciones

A continuación se presentan las publicaciones a las que este trabajo ha dado lugar:

- “Bond lengths of $4f^1$ and $5d^1$ states of Ce^{3+} hexahalides”
Z. Barandiarán, N. M. Edelstein, B. Ordejón, F. Ruipérez and L. Seijo
J. Solid State Chem. **178**, 464 (2005).
- “Prediction of pressure-induced redshift of $f^1 \rightarrow d(t_{2g})^1$ excitations in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and its connection with bond-length shortening”
F. Ruipérez, L. Seijo and Z. Barandiarán
J. Chem. Phys. **122**, 234507 (2005).
- “Quantum chemical study of $4f \rightarrow 5d$ excitations of trivalent lanthanide ions doped in the cubic elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Ce^{3+} to Tb^{3+} ”
F. Ruipérez, Z. Barandiarán and L. Seijo
J. Chem. Phys. **123**, 244703 (2005).
- “The $5f^3$ manifold of the free-ion U^{3+} : *Ab initio* calculations”
F. Ruipérez, B. O. Roos, Z. Barandiarán and L. Seijo
Chem. Phys. Lett. **434**, 1 (2007).

Bond lengths of $4f^1$ and $5d^1$ states of Ce^{3+} hexahalides

Zoila Barandiarán^{a,b,1}, Norman M. Edelstein^c, Belén Ordejón^a,
Fernando Ruipérez^a, Luis Seijo^{a,b,*,2}

^aDepartamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

^bInstituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

^cChemical Sciences Division, MS70A-1150, Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720-8175, USA

Received 4 May 2004; received in revised form 3 September 2004; accepted 13 September 2004

Abstract

Ligand and solvent effects on the bond length shift experienced by complexes of lanthanide ions upon $4f \rightarrow 5d$ excitation, addressed by means of ab initio embedded cluster calculations, are presented on the clusters $(\text{CeF}_6)^{3-}$, $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, and $(\text{CeBr}_6)^{3-}$ in solid elpasolites, in liquid acetonitrile and in vacuo. Previous predictions of bond length shortening upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitation seem to be general and, in particular, chloride and bromide compounds in liquid solution are predicted to be good candidates for excited-state EXAFS measurements of the distortion signs. A quantitative analysis of contributions to the bond length shifts is presented, which shows the importance of ligand field effects and points out insufficiencies in the Judd–Morrison model proposed to account for $4f \rightarrow 5d$ transitions in crystals.

© 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Lanthanide complexes; Ce^{3+} ; Halides; Elpasolites; Bond lengths; Excited states; f to d transitions; Ab initio calculations; Solvent effects

1. Introduction

Although the bond lengths between f -element ions and their ligands have been traditionally assumed to lengthen upon $4f \rightarrow 5d$ and $5f \rightarrow 6d$ electronic excitations (see Fig. 2 of Ref. [1] as an example of this assumption), ab initio theoretical studies on lanthanide and actinide impurities in chloride crystals with the f -element ion in an octahedral sixfold coordination have shown that the bond length is in fact shortened by $f \rightarrow d(t_{2g})$ excitations and lengthened by $f \rightarrow d(e_g)$ excitations [2–6]. On the basis of a quantum chemical analysis of interactions [6], the bond length shifts have been

interpreted as originating from two effects: (i) The inner f^n open-shell is shielded by the outer p^6 closed-shell, whose interaction with the ligands dominates the bond length in the f^n configuration, but the $f \rightarrow d$ excitation exposes the d electron to covalent interactions and leaves an inner f -hole behind, both effects leading to a shortening of the bond length upon excitation. (ii) A large effective ligand field, which is enhanced by covalency, stabilizes the $d(t_{2g})$ and destabilizes the $d(e_g)$ molecular orbitals, which further shortens the bond length in the $f \rightarrow d(t_{2g})$ excitation and lengthens it in the $f \rightarrow d(e_g)$ excitation.

The ab initio methods used to make the predictions are theoretically sound, i.e. they are reliable in the general consideration of non-dynamic and dynamic electron correlation effects [7–10], host embedding effects [11], scalar and spin–orbit coupling relativistic effects [12,13], as well as in the specific application to f elements [14,15], and they lead not only to good transition energies [3,4], but also to good absorption and emission band shapes [2,5], which means that the

*Corresponding author. Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco 28049 Cantoblanco, Madrid, Spain. Fax: +34 914975238.

E-mail address: luis.seijo@uam.es (L. Seijo).

¹On sabbatical leave of absence at Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720-8175, USA.

²On sabbatical leave of absence at Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720-1460, USA.

computed vibrational frequencies and absolute values of the bond length shifts are approximately correct. However, a definite proof of the predictions on the sign of the bond length shifts can only be provided by experiments, e.g. by excited-state EXAFS measurements. It is very likely that experiments of this kind will be done in liquid solution. The uncertainties in these kinds of experiment are expected to be smaller for larger absolute values of the bond length shifts. Accordingly, we address in this paper the following questions: Do the signs of the $f \rightarrow d$ bond length shifts depend on the ligand and on the solvent? What ligands and solvents give more negative $f \rightarrow d(t_{2g})$ bond length shifts?

In order to provide answers to these questions, we present the results of ab initio embedded cluster calculations on the $4f^{1-2}A_{2u}$, $5d(t_{2g})^{1-2}T_{2g}$, and $5d(e_g)^{1-2}E_g$ states of the clusters $(\text{CeF}_6)^{3-}$, $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, and $(\text{CeBr}_6)^{3-}$ embedded in cubic elpasolite hosts (K_2NaGaF_6 , $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, and $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$, respectively), and in liquid acetonitrile, CH_3CN , as well as in vacuo. Furthermore, we present a quantitative analysis of the values of the $f \rightarrow d$ bond length shifts in terms of the vibrational frequencies and the variations of the transition energies with the bond distance. By means of this analysis, which serves to clarify the reasons behind the different quantitative behavior of the bond length shifts in fluorides and chlorides, we show that the model of Judd and Morrison [16,17], proposed by Bettinelli and Moncorgé [18] to account for the reduction of the $4f \rightarrow 5d$ transition energy experienced by lanthanide ions in crystals, and used by Dorenbos [19–22] in order to rationalize and predict $4f \rightarrow 5d$ transitions in a large number of hosts, is insufficient because important repulsive contributions are missing. These missing terms are essential to understanding these transitions in the fluoride compounds.

2. Results and discussion

Firstly, we performed CASSCF calculations [7] with the CG-AIMP relativistic embedded cluster Hamiltonian [11,12] on the above-mentioned clusters embedded in AIMP representations of the elpasolite lattices produced in Refs. [23,24]. The active orbital space was made of the MOs with main character Ce $4f$ and $5d$. All the relevant interactions for this problem except dynamic correlation are included at this stage, in which optimized molecular orbitals are produced. These MOs were used in a second step in CASPT2 calculations [8,9], where dynamic correlation from the 48 electrons in MOs of main character $2s$ and $2p$ of F, $3s$ and $3p$ of Cl, or $4s$ and $4p$ of Br, and from the 9 electrons in MOs of main character Ce $5s$, $5p$, and $4f$ or $5d$ are included by means of multireference perturbation theory techniques. A [Kr] frozen-core Cowan-Griffin relativistic ab initio model

potential (CG-AIMP) was used for Ce, together with a $(14s10p10d8f3g)/[6s5p6d4f1g]$ Gaussian basis set. A [He] frozen-core CG-AIMP was used for F with a $(5s6p1d)/[3s4p1d]$ Gaussian basis set, a [Ne] frozen-core CG-AIMP was used for Cl with a $(7s7p1d)/[3s4p1d]$ basis set, and a [Ar,3d] frozen-core CG-AIMP was used for Br with a $(9s8p4d)/[3s4p2d]$ basis set. For the clusters in liquid CH_3CN solution we used the reaction field method with the Kirkwood model for a polarizable continuum of a given dielectric constant (38.8 for liquid acetonitrile at room temperature), in which a cluster is located in a spherical cavity within the polarizable medium, which is in turn polarized and creates a reaction field that acts back on the cluster. The problem is solved self-consistently. Using a conventional approach, the sizes of the cavities were optimized and ad hoc Pauli repulsion terms were added which prevent the cluster wave functions from collapsing onto the polarizable continuum [25,26]. All the calculations were performed with the program MOLCAS [27]. The results of our best calculations, CASPT2, are summarized in Tables 1 and 2 and in Fig. 1. The figure includes the bond length shifts resulting from the CASSCF calculations without dynamic correlation.

We observe that the bond length pattern

$$R_e[5d(t_{2g})^1] < R_e[4f^1] < R_e[5d(e_g)^1]$$

is the same for all ligands and solvents, with $R_e[4f^1] \approx R_e[5d(e_g)^1]$ in the bromine compound (see below). Consistently with the analysis of interactions responsible for the bond length shifts [6], ligands giving more covalent interactions and with more electron donor character led to more negative values of $\Delta R_e(f \rightarrow d(t_{2g})) = R_e[5d(t_{2g})^1] - R_e[4f^1]$. With respect to solvent effects,

Table 1
Computed bond lengths (Å) and breathing mode vibrational frequencies (cm^{-1})

	In elpasolite		In acetonitrile		In vacuo	
	R_e	ω_{a1g}	R_e	ω_{a1g}	R_e	ω_{a1g}
$(\text{CeF}_6)^{3-}$						
$4f^{1-2}A_{2u}$	2.163	678	2.308	475	2.379	348
$5d(t_{2g})^{1-2}T_{2g}$	2.154	681	2.285	487	2.344	371
$5d(e_g)^{1-2}E_g$	2.196	668				
$(\text{CeCl}_6)^{3-}$						
$4f^{1-2}A_{2u}$	2.687	307	2.816	236	2.863	206
$5d(t_{2g})^{1-2}T_{2g}$	2.645	308	2.757	242	2.787	213
$5d(e_g)^{1-2}E_g$	2.705	301	2.836	230		
$(\text{CeBr}_6)^{3-}$						
$4f^{1-2}A_{2u}$	2.792	198	2.924	153	2.970	135
$5d(t_{2g})^{1-2}T_{2g}$	2.746	201	2.859	159	2.893	144
$5d(e_g)^{1-2}E_g$	2.799	191	2.927	144	2.970	128

it can be seen in Fig. 1 that all solvents tend to diminish the size of the $f \rightarrow d(t_{2g})$ bond length shift experienced by the isolated clusters. Moving from in vacuo to acetonitrile liquid solution to elpasolite solid solution means increasing the state of polarization of the medium surrounding the $(\text{CeL}_6)^{3-}$ clusters (although solid elpasolites have much smaller dielectric constants than acetonitrile, they are a more polarized medium), so that the results indicate that the more polarized the solvent is, the more it diminishes the $f \rightarrow d(t_{2g})$ bond length shift. This makes sense because a polarized medium stabilizes the halide anions, diminishing their ability for covalent bonding and electron donation, e.g. the interaction between a Cl^- and a Na^+ is more covalent and with a larger charge transfer from the first to the

second in the diatomic molecule in the gas phase than in rock salt. We must expect the $(\text{CeL}_6)^{3-}$ clusters to have bond length shifts within the limits shown in Fig. 1 in all liquid solvents that do not chemically interact with the halide ligands, because they would be polarized less than the solid elpasolites. This means they should be observable in excited-state EXAFS experiments in liquid solution.

The breathing mode vibrational frequencies follow the bond lengths: shorter bond lengths go together with larger force constants. We note that the vibrational frequencies of the three states are very similar for each ligand/solvent pair, as shown in Table 1.

As a means to estimate the precision of the predicted bond length shifts, as well as the vibrational frequencies, we calculated the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ absorption band profiles of the chloride and bromide compounds in acetonitrile using wave packet propagation [28,29] as in previous cases [2,5]. We used an arbitrary value for the broadening factor of 150 cm^{-1} in order to simulate the effect of room temperature. We calculated the oscillator strengths of both compounds in order to be able to compare their intensities; their ratio is $f((\text{CeBr}_6)^{3-})/f((\text{CeCl}_6)^{3-}) = 0.99$. We show the results in Fig. 2. The $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ profile compares very well with the room temperature experiment of Ryan and Jørgensen (see Fig. 4 of Ref. [30]), for which the wavelengths and relative intensities of the peaks are given by arrows. This indicates that the absolute value of the computed $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ bond length shifts of the chloride and bromide compounds are reliable. We predict the $4f \rightarrow 5d(e_g)$ absorption bands to be narrow; measurements of this absorption in liquid solution have not been reported to the best of our knowledge.

The transition energies shown in Table 2 follow the expected qualitative trends. Let us start with the energy

Table 2

Computed minimum-to-minimum transition energies (cm^{-1})

	In elpasolite	In acetonitrile	In vacuo
$(\text{CeF}_6)^{3-}$			
$4f \rightarrow 5d(t_{2g})$	27,100	30,700	31,300
$4f \rightarrow 5d(e_g)$	64,500		
$4f \rightarrow \langle 5d \rangle$	42,060		
$5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$	37,400		
$(\text{CeCl}_6)^{3-}$			
$4f \rightarrow 5d(t_{2g})$	24,300	27,700	28,200
$4f \rightarrow 5d(e_g)$	47,200	45,300	
$4f \rightarrow \langle 5d \rangle$	33,460	34,740	
$5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$	22,900	17,600	
$(\text{CeBr}_6)^{3-}$			
$4f \rightarrow 5d(t_{2g})$	22,200	25,700	26,700
$4f \rightarrow 5d(e_g)$	44,100	41,400	41,600
$4f \rightarrow \langle 5d \rangle$	30,960	31,980	32,660
$5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$	21,900	15,700	14,900

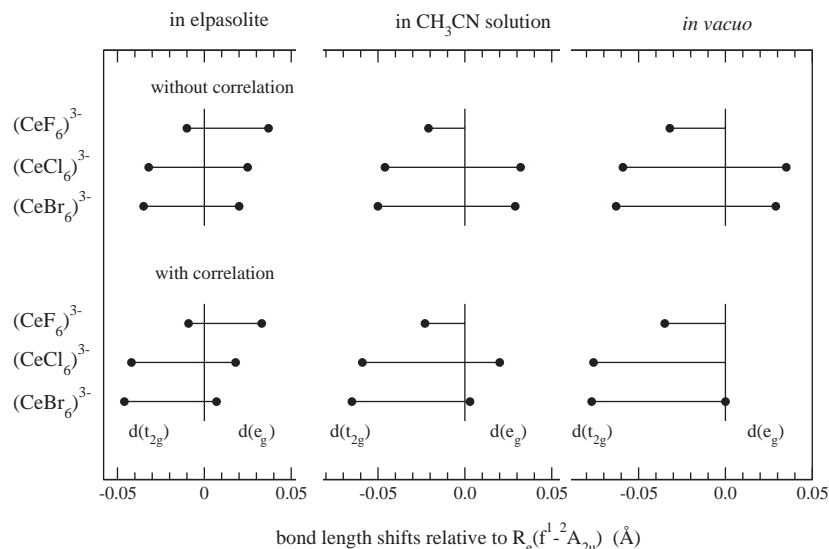


Fig. 1. Computed $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ bond length shifts. The results with correlation correspond to our best calculation, CASPT2.

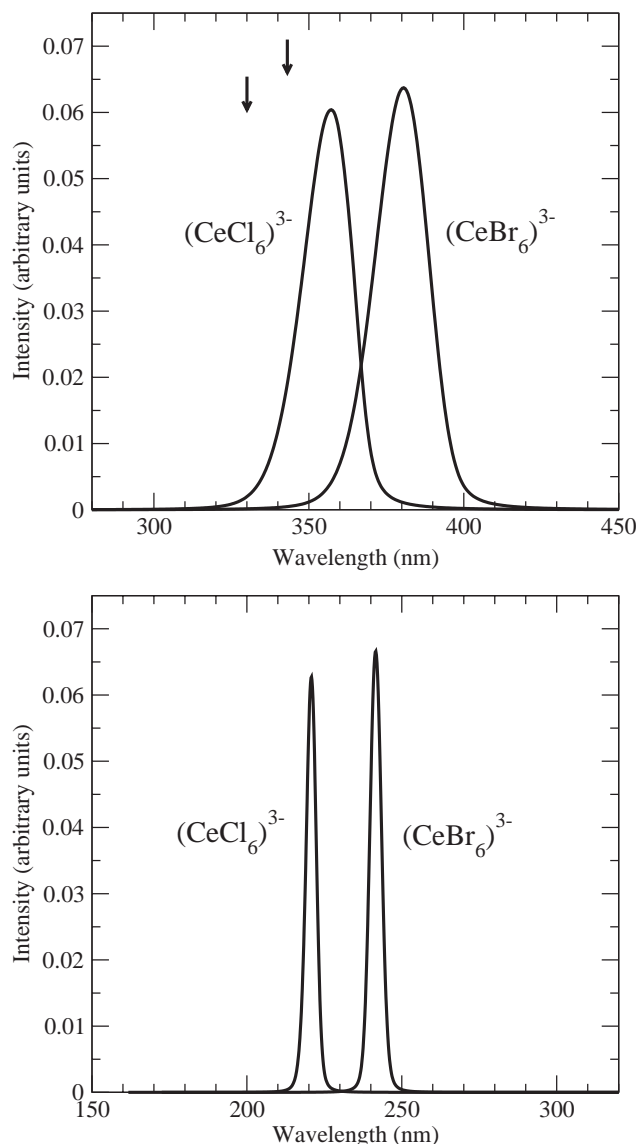


Fig. 2. Simulated $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ (upper graph) and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ (lower graph) room temperature absorption band shapes of $(\text{CeCl}_6)^{3-}$ and $(\text{CeBr}_6)^{3-}$ in acetonitrile solution. Arrows in the upper graph indicate the experimental peaks. The points of the arrows indicate the intensities taken from Fig. 4 of Ref. [30].

differences between the two $5d$ ligand field split states, $5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$, which correspond to the crystal field theory parameter $10Dq$ and are a measure of the effective ligand fields. They show that the effective ligand field decreases from F to Br ligands and from more polarized to less polarized solvents. Using these data, one can define the energy of the center of gravity or baricenter state of the $5d^1$ configuration as the weighted average of the $5d(t_{2g})^1 - {}^2T_{2g}$ and $5d(e_g)^1 - {}^2E_g$ states, so that the transitions $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ can be regarded as the transition to the baricenter, $4f \rightarrow \langle 5d \rangle$, minus $\frac{2}{5}$ and plus $\frac{3}{5}$ of the $5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$ one respectively. At first sight, the

$4f \rightarrow \langle 5d \rangle$ transition energy follows qualitatively the model of Judd–Morrison, according to which it equals the Ce^{3+} free-ion transition energy minus a contribution which depends on the ligand polarizability, α_L and the Ce–Ligand distance:

$$\Delta E(4f \rightarrow \langle 5d \rangle)_{\text{CeL}_6^{3-}} - \Delta E(4f \rightarrow \langle 5d \rangle)_{\text{Ce}^{3+}} \approx -(\langle r^2 \rangle_{5d} - \langle r^2 \rangle_{4f}) \sum_L \frac{\alpha_L e^2}{R_{\text{Ce-L}}^6}. \quad (1)$$

In effect, from F^- to Br^- ligands the transition is diminished, as the ligand polarizability increases; since the bond length gives the opposite trend (it is larger in bromide compounds), it appears that it is the effect of the ligand polarizability that controls the tendency. Changing solvent for a given ligand should have little effect on the ligand polarizability and the effect must be controlled by the bond length: longer bond lengths from elpasolite to acetonitrile to gas phase go together with larger $4f \rightarrow \langle 5d \rangle$ transition energies. However, as shown below, this description seems to be oversimplified.

Before discussing the limits of application of the Judd–Morrison model for the $f \rightarrow d$ transitions of f-element ion complexes, let us comment on the fact that the effective ligand field diminishes significantly from F^- to Cl^- (or Br^-) ligands according to the $\Delta E(t_{2g} \rightarrow e_g)$ transition energies, whereas $\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$ experiences a significant increase, an apparent contradiction in the effects of the ligand field. However, this can be understood as a consequence of the bond force constant largely diminishing from F^- to Cl^- . Let us discuss this in some detail: The energy of an electronic state i at a given nuclear configuration of the breathing mode near its minimum can be expressed as

$$E_i(R) = E_{0,i} + \frac{1}{2}k_i(R - R_{0,i})^2 + \dots \quad (2)$$

and the corresponding force acting on the ligands as

$$F_i = -E'_i = -\frac{dE_i}{dR} = -k_i(R - R_{0,i}) + \dots \quad (3)$$

Let us call the difference in the atomic forces induced by the $i \rightarrow f$ transition ($-\frac{d}{dR}(E_f - E_i)$), the Frank–Condon force $F_{\text{FC}}(i \rightarrow f)$, because it is the force acting on the atoms in the f state at the equilibrium of the i state. If the bond force constants of the initial and final states involved in an electronic transition are similar (which is the case here), $k_i \approx k_f \approx k$, then $F_{\text{FC}}(i \rightarrow f) = -\Delta E'(i \rightarrow f) = k(R_{0,f} - R_{0,i}) + \dots$, and the $i \rightarrow f$ bond length shift is:

$$\begin{aligned} \Delta R_e(i \rightarrow f) &= R_{0,f} - R_{0,i} \approx \frac{F_{\text{FC}}(i \rightarrow f)}{k} \\ &= \frac{-\Delta E'(i \rightarrow f)}{k}. \end{aligned} \quad (4)$$

This allows for an analysis of the bond length shifts if the force constants and the slopes of the transition

energies are known. The results of the present ab initio calculations are shown in Table 3. The validity of this analysis in the case of the $t_{2g} \rightarrow e_g$ bond length shift is supported by comparing the third and fourth rows. The values of $\Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)$ (second row) simply confirm the qualitative prediction of crystal field theory that the R derivative of the ligand field is negative (which is the ultimate reason for the bond length increase) and its absolute value increases with the ligand field itself [in CFT: $d(10Dq)/dR = -5(10Dq)/R$], although the quantitative variation is different (it follows $R^{-3.6}$, $R^{-3.9}$, and $R^{-3.5}$ laws for the fluoride, chloride, and bromide compounds respectively, according to our calculations). What is interesting to see is that the significant increase of $\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$ from the fluoride to the chloride compounds by a factor of approximately 1.45, is the result of two opposite contributions, namely, a lowering due to the lower absolute value of the transition energy slope (which is the consequence of a lower field) and a large, dominant increment due to the reduction in the force constant (with a factor of 2.63):

$$\frac{\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)_{\text{Cl}}}{\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)_{\text{F}}} \approx \frac{\Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)_{\text{Cl}}}{\Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)_{\text{F}}} \times \frac{k_{\text{F}}}{k_{\text{Cl}}} = 0.56 \times 2.63 \quad (5)$$

The same quantitative analysis can be fruitfully applied to the $f \rightarrow d$ bond length shifts using the slope of the transition energy to the d baricenter (fifth row of Table 3) and the fact that the individual transitions can be described as the transition to the baricenter minus/plus fractions of the $5d$ effective ligand field splitting. Firstly, the chloride and bromide compounds exhibit positive slopes of the $f \rightarrow \langle d \rangle$ transitions, which mean significant contributions to inwards distortions upon $f \rightarrow d$

excitation in both compounds. Interestingly, although this disagrees with the usual assumption that this excitation provides an outwards distortion, it is in qualitative agreement with the Judd–Morrison model presently accepted to describe the energies of the $f \rightarrow d$ transitions, according to which these energies should be smaller at shorter distances and, so, the $f \rightarrow d$ transitions should cause an inwards distortion. The total distortions produced by the individual transitions are obtained after adding the effective ligand field effects, which are larger in size due to the larger transition energy slopes. They significantly enhance the inwards distortion of the $f \rightarrow d(t_{2g})$ excitation. Simultaneously, they reverse the sign of the distortion produced by the $f \rightarrow d(e_g)$ excitation; in the bromide compound this effect compensates the inwards tendency of the $f \rightarrow \langle d \rangle$ almost perfectly, because the slope of the $f \rightarrow \langle d \rangle$ transition energy and $\frac{3}{5}$ of the slope of the $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ transition energy are almost equal in magnitude and of opposite sign. Thus, the bond length does not change significantly upon $f \rightarrow d(e_g)$ excitation.

However, the fluoride shows a negative slope of $\Delta E(f \rightarrow \langle d \rangle)$. This pulls the bonds slightly, so that their overall shrinking is entirely due to the ligand field effects. This result indicates that the Judd–Morrison model is insufficient to account for the $f \rightarrow d$ transitions in f -element ion complexes because it only considers attractive interactions that predict the R derivative of the $f \rightarrow d$ transition energies to be positive. Repulsive interactions must also be present because, in a molecular orbital theory description, these are basically non-bonding to antibonding MO transitions. As we have just seen, the repulsive interactions leading to a negative slope of $\Delta E(f \rightarrow \langle d \rangle)$ are dominant in $(\text{CeF}_6)^{3-}$. In this fluoride, the effects due to the ligand field splitting of the d orbitals are the key factor.

Table 3

Computed bond stretching force constants ($\text{cm}^{-1}/\text{\AA}^2$), Frank-Condon forces (negative bond length derivatives of the transition energies) ($\text{cm}^{-1}/\text{\AA}$), and analysis of the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$ bond length shifts (\AA), for the clusters $(\text{CeF}_6)^{3-}$, $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, and $(\text{CeBr}_6)^{3-}$ in elpasolite hosts

	Units	$(\text{CeF}_6)^{3-}$	$(\text{CeCl}_6)^{3-}$	$(\text{CeBr}_6)^{3-}$
k	$\text{cm}^{-1}/\text{\AA}^2$	15.4×10^5	5.86×10^5	5.48×10^5
$\Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)$	$\text{cm}^{-1}/\text{\AA}$	−63700	−35500	−28700
$F_{\text{FC}}(t_{2g} \rightarrow e_g)/k$	\AA	0.041	0.061	0.052
$\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$	\AA	0.042	0.060	0.053
$\Delta E'(f \rightarrow \langle d \rangle)$	$\text{cm}^{-1}/\text{\AA}$	−9980	11400	15010
$F_{\text{FC}}(f \rightarrow \langle d \rangle)/k$	\AA	0.006	−0.019	−0.027
$\frac{2}{5} \Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)/k$	\AA	−0.016	−0.024	−0.021
$F_{\text{FC}}(f \rightarrow t_{2g})/k$	\AA	−0.010	−0.043	−0.048
$\Delta R_e(f \rightarrow t_{2g})$	\AA	−0.009	−0.042	−0.046
$-\frac{3}{5} \Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)/k$	\AA	0.025	0.037	0.031
$F_{\text{FC}}(f \rightarrow e_g)/k$	\AA	0.031	0.018	0.004
$\Delta R_e(f \rightarrow e_g)$	\AA	0.033	0.018	0.007

3. Conclusions

Previous predictions of bond length shortening experienced by f -element hexachlorides in ionic solid hosts upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $5f \rightarrow 6d(t_{2g})$ excitations are confirmed here and extended to hexafluorides and hexabromides of Ce^{3+} . This behavior is also predicted to be present in liquid solutions. Chloride and bromide compounds in liquid acetonitrile are good candidates for excited-state EXAFS measurements to determine the sign of the bond length changes. Also, the change of bond length upon electronic excitation is related to the Frank–Condon force (the force acting on the atoms in the final state at the equilibrium nuclear configuration of the initial state) and the force constant. This expression is used to explain the dependence of the bond length shifts $\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$ on the effective ligand field, which might seem anomalous at first sight. Finally, the present

ab initio calculations give negative values for the slope of the excitation energy $\Delta E(f \rightarrow \langle d \rangle)$ of $(\text{CeF}_6)^{3-}$ with respect to the Ce–F bond distance; this result contradicts the Judd–Morrison model used for the interpretation of the $f \rightarrow d$ transitions, which predicts positive values in all cases.

Acknowledgment

This research was supported in part by Dirección General de Investigación, Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain, under Contract BQU2002-01316, and by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US, Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098 with the University of California. Z.B. and L.S. acknowledge sabbatical fellowships from Ministerio de Educación, Cultura y Deportes, Spain. B.O. and F.R. acknowledge Ph.D. fellowships from Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain.

References

- [1] N.M. Khaidukov, M. Kirm, S.K. Lam, D. Lo, V.N. Mkhov, G. Zimmerer, *Opt. Comm.* 184 (2000) 183.
- [2] L. Seijo, Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 5554.
- [3] Z. Barandiarán, L. Seijo, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7439.
- [4] L. Seijo, Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 5335.
- [5] P.A. Tanner, C.S.K. Mak, N.M. Edelstein, K.M. Murdoch, G. Liu, J. Huang, L. Seijo, Z. Barandiarán, *J. Amer. Chem. Soc.* 125 (2003) 13225.
- [6] Z. Barandiarán, L. Seijo, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 3785.
- [7] B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.* 48 (1980) 157;
P.E.M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2384;
P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, B. Levy, *Phys. Scr.* 21 (1980) 323.
- [8] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5483.
- [9] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1218.
- [10] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 299.
- [11] Z. Barandiarán, L. Seijo, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5739.
- [12] Z. Barandiarán, L. Seijo, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 409.
- [13] L. Seijo, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 8078.
- [14] L. Seijo, Z. Barandiarán, E. Harguindey, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 118.
- [15] L. Seijo, Z. Barandiarán, B. Ordejón, *Mol. Phys.* 101 (2003) 73.
- [16] B.R. Judd, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 242.
- [17] C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1001.
- [18] M. Bettinelli, R. Moncorgé, *J. Lumin.* 92 (2001) 287.
- [19] P. Dorenbos, *J. Lumin.* 87–89 (2000) 970.
- [20] P. Dorenbos, *J. Lumin.* 91 (2000) 91.
- [21] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15640.
- [22] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15650.
- [23] L. Seijo, Z. Barandiarán, L.G.M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4041.
- [24] A. Al-Abdalla, Z. Barandiarán, L. Seijo, R. Lindh, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 2005.
- [25] G. Karlström, *J. Phys. Chem.* 92 (1998) 1315.
- [26] A. Bernhardsson, R. Lindh, G. Karlström, B.O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 251 (1996) 141.
- [27] G. Karlstrom, R. Lindh, P.A. Malmqvist, B.O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Comp. Mater. Sci.* 28 (2003) 22.
- [28] E.J. Heller, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1544.
- [29] E.J. Heller, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 368.
- [30] J.L. Ryan, C.K. Jørgensen, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2845.

Prediction of pressure-induced redshift of $f^1 \rightarrow d(t_{2g})^1$ excitations in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and its connection with bond-length shortening

Fernando Ruipérez

Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Luis Seijo and Zoila Barandiarán^{a)}

Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

(Received 17 March 2005; accepted 25 April 2005; published online 22 June 2005)

Quantum chemical calculations including embedding, scalar relativistic, and dynamic electron correlation effects on $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{CeCl}_6)^{3-}$ embedded clusters predict (i) redshifts of the $f^1 \rightarrow d(t_{2g})^1$ transition with pressure and (ii) bond-length shortening upon $f \rightarrow d(t_{2g})$ excitation. Both effects are found to be connected which suggests that new high-pressure spectroscopic experiments could reveal the sign of the bond-length change. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1935512]

I. INTRODUCTION

Recent *ab initio* theoretical studies of the structure and spectroscopy of octahedral complexes of lanthanide/actinide ions have shown that the bond length between the f element and the surrounding ligands shortens upon $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ excitation.^{1–5} This is so for different halide ligands (F, Cl, Br), environments (crystals, liquid solutions, gas phase), oxidation states of the f^n ion (III, IV), and number of f electrons (across the lanthanide/actinide series).^{1–6} Yet, it contradicts the widespread assumption that the $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ excitations lengthen the impurity-ligand bonds.^{7–10}

Usually, the materials involving f -element ion complexes are liquid or solid solutions and a direct experimental proof of the bond shortening could be obtained, in principle, by means of ground- (f^n) and excited-state ($f^{n-1}d^1$) extended x-ray-absorption fine structure (EXAFS) measurements. In this respect, a theoretical study of $(\text{CeX}_6)^{3-}$ ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) complexes in cubic elpasolites, liquid acetonitrile solution, and gas phase, has pointed out the chloride and bromide complexes in acetonitrile as good candidates for excited-state EXAFS experiments because the negative bond-length shifts are largest and the liquid medium could favor the experimental setting.⁵ However, excited-state EXAFS measurements are extremely demanding because the difficulties inherent to EXAFS experiments and their interpretation are extended by the need of pumping the samples onto the excited $f^{n-1}d^1$ levels for long periods of time and by the uncertainties on the actual excited-state population attained. As a matter of fact, no successful experiments of this kind have yet been reported in octahedral complexes of f -element ions in solid or liquid media, to our knowledge.

In this paper, on the basis of quantum chemical simulations, we propose that spectroscopic studies under high hydrostatic pressure^{11,12} are an alternative, relatively simple ex-

perimental technique to prove or reject the predicted bond-length shortening upon $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ excitation. In effect, quantum chemical calculations in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ reveal that the shortening in bond length upon the $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ excitation results in a continuous redshift of the transition energy with pressure in the range of 1 bar–26 kbars. More generally, the sign of the bond-length change upon excitation determines the sign of the slope of the transition energy with pressure. As a consequence, the theoretically found sequence of bond lengths in octahedral complexes,⁴ $R_e[f^{n-1}d(t_{2g})^1] \leq R_e[f^n] \leq R_e[f^{n-1}d(e_g)^1]$, consistently leads to decreasing $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$, constant $f^n \rightarrow f^n$, and increasing $f^n \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ transition energies with hydrostatic pressure. These results also enhance the value of high-pressure experiments to alter the relative positions of excited states^{8,11,13} and to help the usually difficult assignment of the $f^{n-1}d(e_g)^1$ highest-energy levels.¹⁴

II. RESULTS AND DISCUSSION

The effects of hydrostatic pressure on the local structure and electronic transitions of the $(\text{CeCl}_6)^{3-}$ defects in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ were studied using the relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded-cluster method.^{15,16} More detailed descriptions of the method, as applied to the f -element ions in ionic crystals, can be found in Refs. 2 and 4. The effective core potentials used for Ce (Ref. 17) and Cl (Ref. 18) in an experimental and theoretical study of the absorption and emission spectra of Ce^{3+} in elpasolite lattices¹⁴ were also used here to incorporate scalar relativistic effects. In order to include dynamic electron correlation, self-consistent-field (SCF) calculations were performed on the $4f^1$ and $5d^1$ electronic states and were used as a reference for second-order perturbation calculations where 57 valence electrons were correlated that occupy molecular orbitals with main character Ce $5s$, $5p$, $4f/5d$, and Cl $3s$, $3p$.^{19,20} (The SCF results of the structure and pressure-induced shifts of electronic transitions are in qualitative agreement with those

^{a)}Corresponding author. Electronic mail: zoila.barandiaran@uam.es

TABLE I. Effects of high pressure on the potential-energy surfaces of $4f^1$ and $5d^1$ manifolds of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Ce}^{3+}$. Distances are in Angstrom, and vibrational frequencies and energies in cm^{-1} .

Lattice constant, a		10.7396	10.6752	10.5463	10.4067	10.3530
$-\Delta V/V$		0	0.0179	0.0530	0.0902	0.1042
Pressure ^a		1 bar	4.5 kbars	13.2 kbars	22.5 kbars	26 kbars
R_e	$4f^1\ ^2A_{2u}$	2.687	2.680	2.664	2.646	2.638
	$^2T_{2u}$	2.688	2.681	2.665	2.647	2.639
	$^2T_{1u}$	2.690	2.683	2.667	2.649	2.641
	$5d^1\ ^2T_{2g}$	2.645	2.639	2.625	2.609	2.602
	2E_g	2.705	2.698	2.682	2.662	2.655
	$\langle 5d^1 \rangle^b$	2.669	2.663	2.648	2.630	2.526
ΔR_e	$4f^1\ ^2A_{2u} \rightarrow 4f^1\ ^2T_{2u}$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	$^2T_{1u}$	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
	$\rightarrow 5d^1\ ^2T_{2g}$	-0.042	-0.041	-0.039	-0.037	-0.036
	2E_g	0.018	0.018	0.018	0.016	0.017
	$\rightarrow \langle 5d^1 \rangle$	-0.018	-0.017	-0.016	-0.016	-0.015
	$5d^1\ ^2T_{2g} \rightarrow 5d^1\ ^2E_g$	0.060	0.059	0.057	0.053	0.053
$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	$4f^1\ ^2A_{2u}$	306	311	322	335	341
	$^2T_{2u}$	306	311	323	336	342
	$^2T_{1u}$	307	312	323	336	342
	$5d^1\ ^2T_{2g}$	307	312	323	336	341
	2E_g	300	305	317	330	336
ΔE_e	$4f^1\ ^2A_{2u} \rightarrow 4f^1\ ^2T_{2u}$	460	460	480	490	500
	$^2T_{1u}$	890	910	950	1000	1020
	$\rightarrow 5d^1\ ^2T_{2g}$	24 300	24 100	23 700	23 200	23 000
	2E_g	47 200	47 300	47 700	48 100	48 200
	$\rightarrow \langle 5d^1 \rangle^c$	33 460	33 380	33 300	33 160	33 080
	$5d^1\ ^2T_{2g} \rightarrow 5d^1\ ^2E_g$	22 900	23 200	24 000	24 900	25 200

^aAssuming $(-\Delta V/V)/P = 4 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$.^b R_e of $5d^1$ center of gravity $= [3R_e(^2T_{2g}) + 2R_e(^2E_g)]/5$.^c E_e of $4f^1\ ^2A_{2u} \rightarrow 5d^1$ center of gravity $= [3\Delta E_e(^2A_{2u} \rightarrow ^2T_{2g}) + 2\Delta E_e(^2A_{2u} \rightarrow ^2E_g)]/5$.

presented here; therefore, the predictions made in this paper already hold qualitatively at that level of theory.) The effects of pressure were modeled by using the AIMP embedding potentials produced in a recent study of high-pressure effects on the structure and spectroscopy of V^{3+} defects in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.²¹ The embedding potentials corresponding to a given lattice constant were obtained through self-consistent embedded ions calculations;²¹ they allow to incorporate quantum-mechanical interactions with the host $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ions in the $(\text{CeCl}_6)^{3-}$ cluster Hamiltonian.^{15,16} The values of the lattice constant used are listed in Table I, where the corresponding $-\Delta V/V$ values are also shown. These data define a pressure range of 1 bar–26 kbars (see Table I) if the isothermal compressibility of the material is $\kappa = (-\Delta V/V)/\Delta P = 4 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$.²¹

Since Ce^{3+} substitute for Y^{3+} ions that occupy O_h sites the embedded cluster energies of all electronic states in the f^1 (the ground-state $^2A_{2u}$, $^2T_{2u}$, and $^2T_{1u}$) and d^1 ($^2T_{2g}$ and 2E_g) configurations were calculated at different Ce–Cl distances, R , for each lattice compression (there has been no reports of significant coupling to Jahn–Teller active normal modes). The plots of the potential-energy surfaces for ambient pressure and 26 kbars are given in Fig. 1. We obtained the equilibrium distances, R_e , and totally symmetric vibrational frequencies $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, as in Ref. 21; the vertical (ΔE) and minimum-to-minimum (ΔE_e) transition energies, and the shifts of bond length that occur upon excitation (ΔR_e) were also obtained and are presented in Table I and Figs. 1–3.

The results in Table I and Fig. 1 show that the Ce–Cl bond length shortens upon $f^1\ ^2A_{2u} \rightarrow d^1\ ^2T_{2g}$ excitation at ambient pressure and at higher pressures as well. Figures 1 and 2 reveal a redshift of the $f^1\ ^2A_{2u} \rightarrow d^1\ ^2T_{2g}$ transition with pressure. Both observations are connected: the sign of the

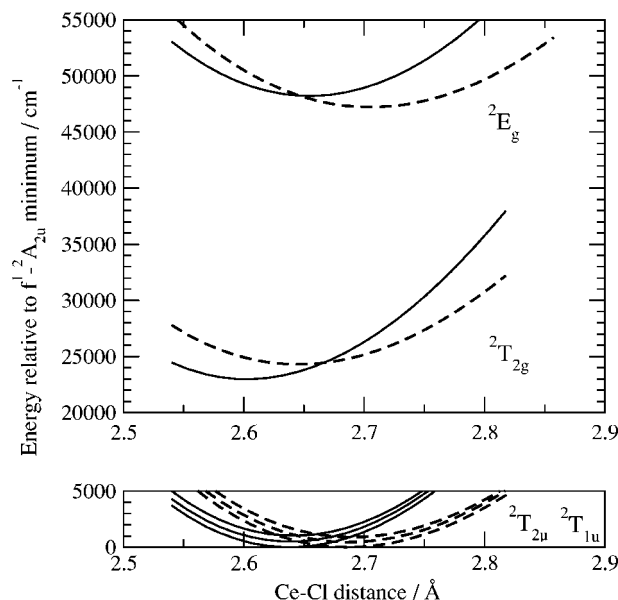


FIG. 1. Effects of pressure on the potential-energy surfaces of $4f^1$ and $5d^1$ electronic states of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Ce}^{3+}$. High-pressure curves (solid lines) correspond to $-\Delta V/V = 0.1042$ (26 kbars, if $\kappa = (-\Delta V/V)/P = 4 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$).

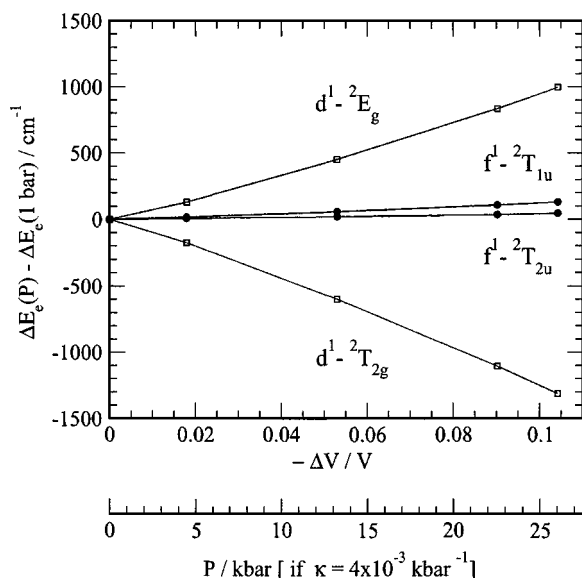


FIG. 2. Effects of pressure on the $4f^1 \rightarrow 4f^1$ and $4f^1 \rightarrow 5d^1$ electronic transitions of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$.

bond-length shift determines the sign of the slope of the electronic transition with pressure, being both of them negative, for the $f^1 \rightarrow d^1$ transition. This connection can be established as follows. On the one hand (see Fig. 3), the slope of the calculated transition energy ΔE with the Ce–Cl distance R , $d\Delta E/dR$, varies little with pressure (see solid lines) and has the same sign as (and is very similar to) the slope of the minimum-to-minimum transition energy ΔE_e with the Ce–Cl equilibrium distance of the ground state, $d\Delta E_e/dR_e(^2A_{2u})$. The same is true for the slope of the vertical, Frank–Condon transition $\Delta E[R_e(^2A_{2u})]$ with $R_e(^2A_{2u})$, $d\Delta E[R_e(^2A_{2u})]/dR_e(^2A_{2u})$. Furthermore, the observations and conclusions drawn from Fig. 3 also apply to any other $i \rightarrow f$ transition studied here, so that

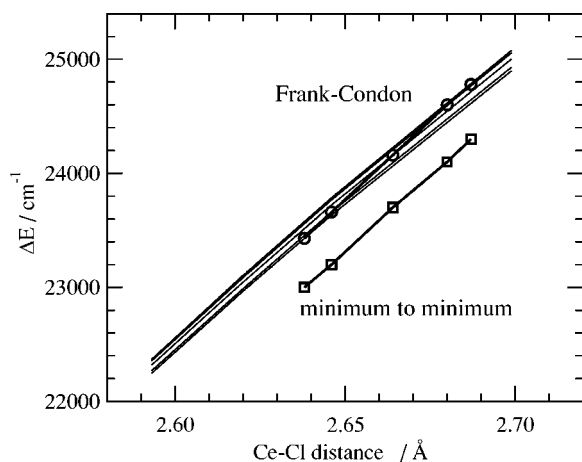


FIG. 3. Solid lines: $4f^1 \rightarrow 5d^1$ transition energies vs Ce–Cl distance at different pressures (1 bar and 4.5, 13.2, 22.5, and 26 kbars, respectively, starting from the upper line). Frank–Condon transition energies, $E[{}^2T_{2g}; R_e(^2A_{2u})] - E[{}^2A_{2u}; R_e(^2A_{2u})]$ (circles) and minimum to minimum energies, $E[{}^2T_{2g}; R_e(^2T_{2g})] - E[{}^2A_{2u}; R_e(^2A_{2u})]$ (squares), vs $R_e(^2A_{2u})$ values at different pressures.

$$\text{sign of } \frac{d\Delta E(i \rightarrow f)}{dR} = \text{sign of } \frac{d\Delta E_e(i \rightarrow f)}{dR_{e,i}}, \quad (1)$$

and their magnitude is similar. On the other hand, it has been shown⁵ that when the force constant of the initial and final states are similar, $k_i \approx k_f \approx k$, like it is the case here (note that the $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ values are given in Table I and $k = M_{\text{Cl}} 4\pi^2 \bar{\nu}_{a_{1g}}^2 c^2$ for the a_{1g} normal mode) the slope of the transition energy $d\Delta E(i \rightarrow f)/dR$ depends basically on the force constant k and on the bond-length shift $\Delta R_e(i \rightarrow f) = R_e(f) - R_e(i)$, accompanying the transition, as follows:⁵ $d\Delta E(i \rightarrow f)/dR \approx -k\Delta R_e(i \rightarrow f)$. This, together with the previous observations [Eq. (1)], and the fact that $dR_{e,i}/dP \leq 0$, lead to the conclusion that the sign of the slope of a transition with pressure coincides with the sign of the bond-length shift that occurs upon excitation:

$$\text{sign of } \frac{d\Delta E_e(i \rightarrow f)}{dP} = \text{sign of } \Delta R_e(i \rightarrow f), \quad (2)$$

and the same is true for the Frank–Condon transition. In effect (Fig. 2, Table I), the $f \rightarrow f$ transitions (with $\Delta R_e \approx 0$) are quite insensitive to pressure, $f \rightarrow d(t_{2g})$ transitions (with $\Delta R_e < 0$) shift to the red, and $f \rightarrow d(e_g)$ excitations (with $\Delta R_e > 0$) shift to higher energies with pressure.

It is known, from transition-metal spectroscopy, that the so-called $10D_q$ transition,²² $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$, shifts to high-energy values with pressure,^{23,24} which is related to the bond-length increase upon $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ excitation [Eq. (2)]; the same behavior is obtained here for $f^{n-1}d(t_{2g})^1 \rightarrow f^{n-1}d(e_g)^1$ (Table I, Fig. 2). It should be noticed, however, that this information alone does not suffice to infer the effects of pressure on the $f \rightarrow d$ transitions; rather, the position of both potential-energy surfaces $f^{n-1}d(t_{2g})^1$ and $f^{n-1}d(e_g)^1$ relative to the potential-energy surface of the f^n ground state in the R axis of the configurational diagram, has to be also known.⁴ These relative positions have been found to be $R_e[f^{n-1}d(t_{2g})^1] \leq R_e[f^n] \leq R_e[f^{n-1}d(e_g)^1]$ by calculations here and elsewhere, as commented above,⁴ and have been interpreted as resulting from the following simple model of interactions: The inner lanthanide (Ln) (or actinide, An) f^n open-shell electrons are shielded from the ligands by the outer Ln $5p^6$ (An $6p^6$) closed-shell electrons, whose interactions with the ligands determine the bond distance in states of f^n configuration. Instead, upon the $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ excitation one electron has crossed the $5p^6$ ($6p^6$) barrier and becomes exposed to covalent interactions with the ligands, at the same time that it leaves a $4f$ ($5f$) hole behind, available for charge transfer from the ligands, both of which contribute to shortening the bond length between the $f^{n-1}d^1$ baricenter and the ligands. Finally, a large $d(t_{2g})-d(e_g)$ octahedral ligand splitting shortens the $f^{n-1}d(t_{2g})^1$ bond lengths clearly below the f^n ones ($\Delta R_e < 0$) and raises the $f^{n-1}d(e_g)^1$ ones clearly above them ($\Delta R_e > 0$).⁴ These bond-length shifts ultimately lead to the predicted redshift of $f^1 \rightarrow d(t_{2g})^1$ and increase of $f^1 \rightarrow d(e_g)^1$ transitions with pressure in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$. Should the sequence of bond lengths be that traditionally assumed: $R_e[f^n] \leq R_e[f^{n-1}d(t_{2g})^1] \leq R_e[f^{n-1}d(e_g)^1]$, both transitions would increase with pressure. Whether the former or the latter sequence of bond lengths actually occurs could be

revealed by performing high-pressure spectroscopic experiments on this model system $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ in the range of 1 bar–26 kbars.

From all the results we have discussed here it is possible to derive a rule of thumb that can be applied to predict the sign of the change of a transition with pressure. It consists of using the calculated configurational diagram for ambient pressure (dashed lines in Fig. 1, for instance) and use it assuming that the effects of pressure simply correspond to moving inwards across the R axis. This approximation applies as a consequence of Eq. (1), which is a manifestation that the major effect of pressure on these local electronic transitions is a moderate decrease of the f -element-ligand distance.

III. CONCLUSIONS

Previous *ab initio* wave-function-based studies of the structure and spectroscopy of octahedral complexes of f -element ions in crystals, liquid solutions, and gas phase have shown that the bond length between the f element and the ligands shortens upon $f^n \rightarrow f^{n-1}d(t_{2g})^1$ excitation. This result contradicted the widespread assumption that the bond length is longer in the $f^{n-1}d^1$ states. No experimental proof of the actual sign of the bond-length change upon excitation has been given. We have presented here a quantum chemical simulation of spectroscopic experiments under high hydrostatic pressure. The simulation includes scalar relativistic effects, second-order perturbation treatment of the valence electron correlation, and quantum-mechanical embedding techniques. A continuous redshift of the lowest $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ band of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ with pressure is predicted in the range of 1 bar–26 kbars. The pressure-induced redshift is shown to be related to the bond-length shortening that accompanies the $f \rightarrow d(t_{2g})$ excitation. Therefore, the simulation points to the experimental detection of the pressure-induced redshift as a way to support (or reject) the bond-length shortening. More generally, the calculations suggest that the sign of the bond-length change upon excitation determines the sign of the pressure-induced shift of the transition, and the effects of pressure on the $f \rightarrow f$ (no shift) and $f \rightarrow d(e_g)$ (shift to higher energies) transitions are also predicted and are related to the respective negligible and positive changes in bond length. The $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ crystal is

pointed out as an ideal model system for the counterpart high-pressure experimental studies because the higher $f^1 \rightarrow d(e_g)^1$ band has been observed below the cutoff of the host absorption.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported in part by Ministerio de Educación y Ciencia, Spain, under Contract No. BQU2002-01316 and Acciones de Movilidad PR2003-0024 and PR2003-0027. We are very grateful to Professor Norman M. Edelstein for stimulating discussions.

- ¹L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **115**, 5554 (2001).
- ²L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **118**, 5335 (2003).
- ³Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **118**, 7439 (2003).
- ⁴Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **119**, 3785 (2003).
- ⁵Z. Barandiarán, N. M. Edelstein, B. Ordejón, F. Ruipérez, and L. Seijo, J. Solid State Chem. **178**, 464 (2005).
- ⁶F. Ruipérez, L. Seijo, and Z. Barandiarán (unpublished).
- ⁷H. P. Andres, K. Krämer, and H. U. Güdel, Phys. Rev. B **54**, 3830 (1996).
- ⁸Y. Shen and K. L. Bray, Phys. Rev. B **58**, 11944 (1998).
- ⁹N. M. Khaidukov, M. Kirm, S. K. Lam, D. Lo, V. N. Mkhov, and G. Zimmerer, Opt. Commun. **184**, 183 (2000).
- ¹⁰P. J. Dereń, W. Stręk, E. Zych, and J. Drożdżyński, Chem. Phys. Lett. **332**, 308 (2000).
- ¹¹H. G. Drickamer, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Trunbull (Academic, New York, 1965), Vol. 17, p. 1.
- ¹²K. L. Bray, *Topics in Current Chemistry* (Springer, Berlin, 2001), Vol. 213.
- ¹³C. S. Yoo, H. B. Radousky, N. C. Holmes, and N. M. Edelstein, Phys. Rev. B **44**, 830 (1991).
- ¹⁴P. A. Tanner, C. S. K. Mak, N. M. Edelstein, K. M. Murdoch, G. Liu, J. Huang, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Am. Chem. Soc. **125**, 13225 (2003).
- ¹⁵Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **89**, 5739 (1988).
- ¹⁶L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- ¹⁷L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, Mol. Phys. **101**, 73 (2003).
- ¹⁸Z. Barandiarán and L. Seijo, Can. J. Chem. **70**, 409 (1992).
- ¹⁹K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, J. Phys. Chem. **94**, 5483 (1990).
- ²⁰K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- ²¹L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **118**, 1921 (2003).
- ²²S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystal* (Academic, New York, 1970).
- ²³J. F. Dolan, L. A. Kappers, and R. H. Bartram, Phys. Rev. B **33**, 7339 (1986).
- ²⁴L. Seijo, Z. Barandiarán, and L. G. M. Pettersson, J. Chem. Phys. **98**, 4041 (1993).

Quantum chemical study of $4f \rightarrow 5d$ excitations of trivalent lanthanide ions doped in the cubic elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Ce^{3+} to Tb^{3+}

Fernando Ruipérez

Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Zoila Barandiarán and Luis Seijo^{a)}

*Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain
and Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid,
28049 Madrid, Spain*

(Received 2 September 2005; accepted 24 October 2005; published online 23 December 2005)

Wave-function-based *ab initio* calculations on the lowest states of the $4f^n, 4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ configurations of $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Tb) embedded in the cubic elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ have been performed, in an attempt to contribute to a comprehensive understanding of the $4f \rightarrow 5d$ excitations of lanthanide ions in crystals. Reliable data are provided on the changes of bond lengths and breathing mode vibrational frequencies upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ excitations, as well as on minimum-to-minimum and vertical absorption and emission transitions, and on the Stokes shifts. The available experimental data are discussed and predictions are made. The stabilization of the $4f \rightarrow 5d(\text{baricenter})$ excitation of the doped ions with respect to the $4f \rightarrow 5d$ excitations of the free ions, which is a key variable for the understanding of these excitations in solid hosts, is analyzed and found to be due, in two-thirds, to dynamic ligand correlation effects and, in one-third, to orbital relaxation, charge transfer, and covalency effects present in a mean-field approximation. © 2005 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2137689]

I. INTRODUCTION

The local states associated with the $4f^{n-1}5d^1$ configurations of lanthanide ion impurities in ionic hosts are interesting from the technological and fundamental points of view. For instance, the spectral range and the high intensity of the $5d \rightarrow 4f$ broad emission bands are interesting in phosphors, scintillators, and solid-state laser materials,¹⁻⁴ and the relative energies of the lowest states of the $4f^{n-1}5d^1$ configurations and the highest of the $4f^n$ configurations are relevant for the photon cascade emission of these systems, which is interesting for environmentally safe, Hg-free, short-wavelength Xe-discharge-based fluorescence lamps.⁵ As examples of fundamental interest, accurate locations of the $4f^{n-1}5d^1$ energy levels are essential for detailed calculations of intensities in processes where they act as intermediate states, such as electronic Raman scattering,⁴ which are usually treated under energy-level baricenter approximations.⁶ Also, the processes involved in the absorption and emission phenomena related to these states are not fully understood^{5,7} and the understanding of nonradiative decay and other energy-transfer mechanisms that may involve electron-lattice coupling require the knowledge of the structure of the local defects in the excited $4f^{n-1}5d^1$ manifolds, which is very difficult to obtain from the experiments alone.

Ab initio calculations are able to provide reliable data on the structure of the lanthanide ion defects in ionic crystals in their $4f^{n-1}5d^1$ excited manifolds, as well as other informa-

tions and analyses that complement the experiments,⁸ but it is only recently that they are beginning to appear in the literature.⁸⁻¹³ In addition to having given interpretations of spectroscopic measurements in solid hosts doped with lanthanide and actinide ions,^{8,14-16} and of energy-transfer mechanisms,¹⁵ *ab initio* calculations have predicted the distance between *f*-element ions and their first coordination shell to shorten in the lowest $4f \rightarrow 5d$ and $5f \rightarrow 6d$ excitations of Ce^{3+} , Pr^{3+} , Pa^{4+} , U^{3+} , and U^{4+} in sixfold chloride octahedral coordination^{8,14-16} and of Ce^{3+} in eightfold fluoride cubic coordination.¹⁷ This behavior, which contradicted the widespread assumption that bond length increases upon $4f \rightarrow 5d$ and $5f \rightarrow 6d$ excitations, has been found to be present in fluorides, chlorides, and bromides of Ce^{3+} in solid and liquid solutions.¹³ The reasons behind it have been analyzed.¹¹ Also, it has been shown to be responsible for a predicted redshift of the lowest $4f \leftrightarrow 5d$ transitions of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ under high pressure, whose observation has been proposed as a simple alternative to time-resolved extended x-ray-absorption fine-structure (EXAFS) experiments for an experimental confirmation of bond-length shortening upon $4f \rightarrow 5d$ excitation.¹⁸

Although *ab initio* calculations are expected to be useful in providing information that complements the experiments in a case by case basis, a comprehensive understanding of the $4f \rightarrow 5d$ excitations of lanthanide ions in crystals (and $5f \rightarrow 6d$ excitations of actinide ions as well) is convenient and necessary. In this respect, we may mention that remarkable correlations between a few hundred observed $4f \rightarrow 5d$ excitations have been established by Dorenbos¹⁹⁻²³ which,

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: luis.seijo@uam.es

according to Bettinelli and Morcorgé,⁷ can be rationalized on the basis of a model proposed by Judd²⁴ and Morrison²⁵ for the interactions between the induced dipole moment on the ligand and the electrons on the lanthanide. But, in spite of the rationalization power shown by the empirical model, its application faces a few problems. One of them is the availability of experimental data. For instance, the ligand field splittings of the $5d$ orbitals of lanthanide ions are usually not known and strong assumptions have to be made in order to be able to deduce the transition energies from the $4f$ baricenter to the $5d$ baricenter; in fact, the lack of experimental data for the 10 Dq of lanthanide and actinide ions makes it usual to transfer experimental values of 10 Dq of Ce^{3+} ions to other lanthanide ions²⁶ and even to actinide ions.²⁷ Also, only transitions to the lowest high-spin state or to the lowest low-spin state of the $4f^{n-1}5d^1$ configurations are usually observed, but not both, so difficulting the extraction of information on $4f$ - $5d$ exchange interactions. Besides, experimental data are usually restricted to a few ions at the beginning of the series (and immediately after its first half) because the transition energies grow much with Z (they drop at the half shell) and become hard to measure as they overlap pure host absorptions/emissions. Finally, limitations to the validity of the Judd-Morrison model have been pointed out¹³ and the development of improvements is desirable, which requires the availability of more reliable data.

In these circumstances, reliable and systematic *ab initio* results can be very helpful in establishing a comprehensive description of $4f \rightarrow 5d$ excitations of lanthanide ions in crystals. In this paper, we present *ab initio* embedded cluster calculations on a series of $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ octahedral clusters ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Tb) in the cubic elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. The performed calculations, which are wave-function based, consider host embedding effects of classical and quantum-mechanical nature on the clusters, and static and dynamic correlation and scalar relativistic effects within the embedded clusters; although spin-orbit effects are necessary in detailed spectroscopic studies, they are only of minor importance in all properties studied here and they have not been included. The reliability of the calculations of this kind has been shown before in specific studies on ionic hosts doped with Ce^{3+} , Pr^{3+} , Pa^{4+} , U^{3+} , and U^{4+} .^{8,14-16} We present results on the local structure of the defects in the ground $4f^n$ state and in the lowest states of the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ configurations of high and low spins. We calculated bond lengths, breathing mode vibrational frequencies, minimum-to-minimum energy differences, and vertical energy differences (including Stokes shifts). The results, which are an extension of a previous study on the ground states and lanthanide contraction of the same materials,¹² show the variation across the lanthanide series of the bond-length shortening upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitation and bond-length enlargement upon $4f \rightarrow 5d(e_g)$ excitation, the high-spin/low-spin energy differences, and the lowest $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ transition energies. We also present the lowest spin-allowed and spin-forbidden $4f \rightarrow 5d$ transitions of the Ln^{3+} free ions, which are a necessary reference for discussion.

II. METHOD AND DETAILS OF THE CALCULATIONS

Trivalent lanthanide ions Ln^{3+} doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ substitute for some of the Y^{3+} ions in the sites of exact octahedral (O_h) symmetry, where they are surrounded by a first coordination shell of six Cl^- anions,²⁸ whose positions become directly affected by the presence of the lanthanide impurities. The electronic states of interest in this work are localized in the vicinities of the Ln^{3+} impurities ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Tb) and are expected to be well described with wave functions of $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ -embedded clusters. In the simplest description, they correspond to the $4f^{n-1}5d^1$ open-shell configurations of the Ln^{3+} ions (n ranging from 1 in Ce to 8 in Tb) and, in particular, to the $(a_{2u}, t_{2u}, t_{1u})^{n-1}t_{2g}^1$ and $(a_{2u}, t_{2u}, t_{1u})^{n-1}e_g^1$ configurations of $(\text{LnCl}_6)^{3-}$, where a_{2u} , t_{2u} , and t_{1u} stand for the molecular orbitals (MOs) of $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters with dominant character Ln^{3+} - $4f$ and t_{2g} and e_g for the MOs with dominant character Ln^{3+} - $5d$; the ligand field splittings are much larger in the $5d$ orbitals than in the $4f$ orbitals, which are shielded from the ligands and the rest of the environment by the $5s$ and $5p$ closed shells of Ln^{3+} . The ground states, which belong to the $4f^n$ configurations, are included in the study for completeness.

All the local states of interest depend mainly on the intra-atomic interactions within Ln^{3+} and on the bonding interactions with the first coordination shell of Cl^- , but they also depend notably on the interactions between the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters and the rest of the host lattice. According to this hierarchy, we have chosen to perform high-quality wave-function-based molecular calculations on $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters that are embedded in an approximate representation of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host. The embedding effects of the host on the cluster were included by means of an *ab initio* model potential^{29,30} (AIMP) representation of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ lattice, which was added to the Hamiltonian of the isolated cluster; it considers embedding interactions of electrostatic nature (Coulomb) and quantum-mechanical nature (host-cluster exchange and linear independence). The embedding AIMPs were produced in Ref. 31 and correspond to the experimental crystal structure of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ [$(O_h^5-F_{m3m})$, $a=10.7396$ Å, and $x_{\text{Cl}}=0.243\,93$].³²

The calculations performed on the embedded cluster were state-average complete active space self-consistent-field (SA-CASSCF) calculations,³³ in order to describe the basic mean-field and nondynamical bonding interactions, and complete active space second-order perturbation-theory (CASPT2) calculations,^{34,35} for the additional consideration of dynamic correlation effects. The complete active spaces corresponded to the distribution of n electrons ($n=1-8$) in 13 MOs (the a_{2u} , t_{2u} , and t_{1u} of main character Ln^{3+} - $4f$, the t_{2g} and e_g of main character Ln^{3+} - $5d$, and the a_{1g} of main character Ln^{3+} - $6s$). The CASSCF wave functions were considered to be the zeroth order for subsequent CASPT2 calculations where $56+n$ electrons were correlated (the n open-shell electrons plus those in the MOs of main character Ln^{3+} $5s$ and $5p$ and Cl^- $3s$ and $3p$). Since many states are very close in energy, the multistate extension of the CASPT2 method was used (MS-CASPT2),³⁶ which is based on the multipartitioning quasidegenerate perturbation theory.³⁷ Be-

TABLE I. Ionization potential of the Ln^{3+} free ions (fourth ionization potential of the elements) computed with the spin-free Hamiltonian. All energies in eV.

	Initial state	Final state	CASSCF	MS-CASPT2	Expt. ^a	ACPF(<i>g</i>) ^b
Ce ³⁺	$f^1(^2F)$	$p^6(^1S)$	40.32	35.79	36.76±0.01	35.60
Pr ³⁺	$f^2(^3H)$	$f^1(^2F)$	37.23	38.23	38.98±0.02	38.40
Nd ³⁺	$f^3(^4I)$	$f^2(^3H)$	38.87	40.05	40.4±0.4	40.08
Pm ³⁺	$f^4(^5I)$	$f^3(^4I)$	39.14	40.73	41.1±0.6	40.64
Sm ³⁺	$f^5(^6H)$	$f^4(^5I)$	39.33	41.14	41.4±0.7	41.12
Eu ³⁺	$f^6(^7F)$	$f^5(^6H)$	40.98	42.79	42.7±0.6	42.55
Gd ³⁺	$f^7(^8S)$	$f^6(^7F)$	42.57	44.77	44.0±0.7	44.31
Tb ³⁺	$f^8(^7F)$	$f^7(^8S)$	35.83	38.35	39.37±0.10	38.44

^aReference 45.^bAfter Cao and Dolg (Ref. 46). Performed with a basis set that includes up to *g* functions, as in this work, and spin-orbit corrections. The corrections for basis set limit are estimated by Cao and Dolg to range between 0.5 and 0.7 eV.

yond Nd³⁺, the use of a level shift operator³⁸ (followed by extrapolation to zero-level shift) was found necessary to achieve convergence of the MS-CASPT2 calculations.

We included scalar relativistic effects by means of relativistic effective core potentials, Cowan-Griffin-Wood-Boring AIMP. For the lanthanides we used the [Kr] core AIMP (4*d*, 5*s*, 5*p*, 4*f*, 5*d*, 6*s* valence) and (14*s*10*p*10*d*8*f*) valence Gaussian basis set of Ref. 41, augmented with one *g* polarization function obtained with a maximum radial overlap with the 4*f* orbital, the final contraction being (14*s*10*p*10*d*8*f*3*g*)/[6*s*5*p*6*d*4*f*1*g*]. For chlorine, we used the [Ne] core AIMP and valence Gaussian basis set of Ref. 40, augmented with one *p*-diffuse function for anions⁴² and one *d*-polarization function,⁴³ the final contraction being (7*s*7*p*1*d*)/[3*s*4*p*1*d*]. Additional basis set functions were located on the Na⁺ ions next to the (LnCl₆)³⁻ clusters; these are the (7*s*4*p*)/[1*s*1*p*] contracted Gaussians which are the 2*s* and 2*p* orbitals of Na⁺ embedded in Cs₂NaYCl₆,³¹ which allow the achievement of a high degree of orthogonality between the cluster orbitals and the host orbitals and, so, enforce the host-cluster strong-orthogonality conditions implicit in the embedding method under use.^{30,44} Spin-orbit coupling was not considered in this work.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Ln³⁺ free ions

It is interesting to know the performance of the MS-CASPT2 method we used here for the very demanding *f*-ionization energies of the free ions, because the energy of an *f* → *d* transition equals the difference between an *f*-ionization energy and a *d*-ionization energy, the former being much larger than the latter, $\Delta E[f^n - SL \rightarrow f^{n-1}d^1 - S'L'] = \Delta E[f^n - SL \rightarrow f^{n-1} - S''L''] - \Delta E[f^{n-1}d^1 - S'L' \rightarrow f^{n-1} - S''L'']$. In Table I we present the MS-CASPT2 results on the *f*-ionization potentials of the Ln³⁺ free ions, together with the experiments⁴⁵ and average coupled-pair functional (ACPF) calculations of Cao and Dolg.⁴⁶ The present MS-CASPT2 calculations, as well as the ACPF calculations performed with a basis set including up to *g* functions, as in this work (note that Cao and Dolg⁴⁶ presented ACPF calculations including up to *i* functions and extrapolation to the basis set

limit), tend to underestimate the experiment, with the remarkable exception of Gd; we must note here that two different sources, very high quality *ab initio* calculations⁴⁶ and spectral hole burning experiments,⁴⁷ have suggested that the experimental fourth ionization potential of Gd needs a positive correction of 0.5–1 eV. The largest underestimations are in Ce, Pr, and Tb, where the experimental measurements are more precise. Basis set limit corrections to the ACPF calculations amount between 0.5 and 0.7 eV (Ref. 46) and spin-orbit effects should increase the *f*-ionization potentials some additional 0.3 eV; adding these corrections to the present MS-CASPT2 results would make us expect a final set of values with a systematic small overestimation, as is the case of the spin-orbit corrected ACPF calculations at the basis set limit.⁴⁶

It is common to look at the 4*f* → 5*d* transitions in crystals as the result of a depression with respect to the corresponding free-ion transition⁷ plus a splitting due to ligand field effects. Unfortunately, very few experimental data on the 4*f* → 5*d* excitations in free ions are available and sets of estimated values^{48,49} have to be used.²⁰ In Table II we present our MS-CASPT2 results on the 4*f* → 5*d* excitation energies of the Ln³⁺ free ions, which will serve as a reference for further discussion on the transitions of the Ln³⁺-doped ions, together with the available experimental data.⁴⁵ The lowest spin-allowed and spin-flip transitions are shown. The CASSCF results are also included in order to see the dynamic correlation effects on these transitions. The MS-CASPT2 calculations underestimate the experimental results available for Ce, Pr, and Tb; the underestimations are smaller here than for the 4*f*-ionization energies and they might largely be due to basis set truncation effects and spin-orbit coupling. We expect these errors to be an upper limit of the errors found for the same ions in crystals, where the high angular momentum basis set functions are not as necessary as in the gas phase because of the presence of ligand basis set functions. It is interesting to observe that the 5*d*-ionization potentials (computed as the difference between the 4*f*-ionization potentials and the 4*f* → 5*d* excitation energies) rise smoothly from Ce³⁺ to Gd³⁺ (30.25, 30.99, 31.51, 31.94, 32.30, 32.71, and 32.94 eV), as a consequence of the increasing effective nuclear charge acting on the 5*d* orbitals; a small

TABLE II. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transition energies of the Ln^{3+} free ions. All energies in cm^{-1} .

	Transition	CASSCF	MS-CASPT2	Expt. ^a
Ce^{3+}	$4f^{1-2}F \rightarrow 5d^{1-2}D$	43 580	44 670	49 940
Pr^{3+}	$4f^{2-3}H \rightarrow 4f^1 5d^{1-3}F$	56 310	58 380	62 070
	$4f^{2-3}H \rightarrow 4f^1 5d^{1-1}G$	54 370	56 480	58 730
Nd^{3+}	$4f^{3-4}I \rightarrow 4f^2 5d^{1-4}I$	66 440	68 890	
	$4f^{3-4}I \rightarrow 4f^2 5d^{1-2}H$	64 560	66 600	
Pm^{3+}	$4f^{4-5}I \rightarrow 4f^3 5d^{1-5}K$	65 520	70 880	
	$4f^{4-5}I \rightarrow 4f^3 5d^{1-3}I$	70 300	73 950	
Sm^{3+}	$4f^{5-6}H \rightarrow 4f^4 5d^{1-6}L$	63 580	71 290	
	$4f^{5-6}H \rightarrow 4f^4 5d^{1-4}H$	71 990	76 190	
Eu^{3+}	$4f^{6-7}F \rightarrow 4f^5 5d^{1-7}K$	74 080	81 340	
	$4f^{6-7}F \rightarrow 4f^5 5d^{1-5}F$	80 720	84 980	
Gd^{3+}	$4f^{7-8}S \rightarrow 4f^6 5d^{1-8}H$	88 490	95 397	
	$4f^{7-8}S \rightarrow 4f^6 5d^{1-6}P$	93 280	97 520	
Tb^{3+}	$4f^{8-7}F \rightarrow 4f^7 5d^{1-9}D$	29 780	45 080	50 610
	$4f^{8-7}F \rightarrow 4f^7 5d^{1-7}D$	43 110	51 730	60 870

^aLandé averages of the experimental data from Ref. 45.

drop appears in Tb^{3+} (32.76 eV) marking the filling of the second half of the $4f$ shell. It is this smooth Z dependence of the $5d$ -ionization potentials that makes the variation of the $4f \rightarrow 5d$ excitation energies across the series to be so similar to the variation of the $4f$ -ionization energies (both in the gas phase and in the solid phase), as shown in Fig. 1.

B. $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters embedded in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$

In Table III we show the computed bond lengths, R_e , and breathing mode harmonic vibrational frequencies, $\omega_{a_{1g}}$, of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters embedded in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, in the lowest states with main configurational characters $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ and maximum spin (high-spin states), and in the lowest states of the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configuration with the spin quantum number S reduced in one unit (low-spin or spin-flip states), together with those of the ground state of the $4f^n$ configuration of Ref. 12. We also show the minimum-to-minimum excitation energies from the ground state, T_e .

The changes experienced upon excitation by the bond lengths between the lanthanide ions and the ligands are represented in Fig. 2. It is clear that the bond lengths shorten upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitation in all cases; parallelly, they lengthen upon the $4f \rightarrow 5d(e_g)$ excitation in all cases. So, we can safely say that this behavior, which has been found before in Ce^{3+} and Pr^{3+} complexes,¹¹ is general in the lanthanide series. Out of the analyses of vibrational progressions, the absolute values of bond-length increments experienced in $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitations have been estimated to be 0.050 Å in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{CeCl}_6)^{3-}$ and 0.055 Å in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{TbCl}_6)^{3-}$.^{8,50} We get 0.04 and 0.03 Å, respectively. In Fig. 2 we include the bond-length change upon excitation to the $4f^{n-1}5d^1$ baricenter, where the effect of the ligand field splitting was approximately removed by a weighted average of the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ states (weight 3/5) and the $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ states (weight 2/5). This change is negative and corresponds to a bond shortening of 0.02 Å, almost constant for the series. According to constraint space-orbital variation^{51,52} (CSOV) analyses of mean-field CASSCF calculations performed in Ref. 11, this shortening is due to the fact that covalency and ligand-to- $4f$ charge transfer are larger in $4f^{n-1}5d^1$ states than in the $4f^n$ states; these effects tend to shorten the bonds upon excitation and they overcome a tendency to increase the bond length that is due to the larger size of the $5d$ orbitals, which is, however, very small. (The reason why this tendency is very small, in spite of the fact that $5d$ orbitals are much larger than the $4f$ orbitals, can be understood with the help of an ionic model. According to it, it is the size of the outermost $5s$ and $5p$ filled shells that governs the bond lengths of the $4f^n$ states and also the bond lengths of the $4f^{n-1}5d^1$ states; in the latter case, the additional electron that occupies the more external $5d$ shell slightly increases the distance.) A further bond-length shortening with respect to the $4f^{n-1}5d^1$ baricenter is observed in the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ states. This is an expected consequence of the ligand field effects, which make the $5d(t_{2g})$ orbitals more stable than the $5d$ baricenter, and the $5d(e_g)$ less stable. The bond lengthenings of the $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ states with respect to the $4f^{n-1}5d^1$ baricenter brought about by the ligand field ef-

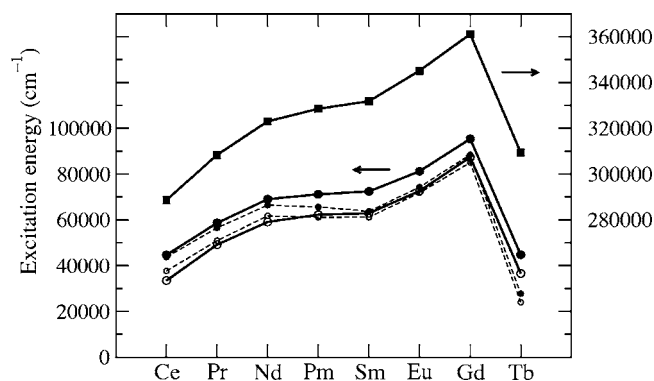


FIG. 1. $4f \rightarrow 5d$ transition energies between the lowest states of high-spin (circles; left-hand vertical axis) and $4f$ ionization energies (squares; right-hand vertical axis). Note that the left- and right-hand vertical scales are identical although shifted. Filled symbols: Ln^{3+} free ions. Open symbols $4f \rightarrow 5d(\text{baricenter})$ transitions of the Ln^{3+} ions doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Full lines: MS-CASPT2 results. Broken lines, CASSCF results.

TABLE III. MS-CASPT2 bond lengths $R_e(\text{\AA})$, breathing mode vibrational frequencies $\omega_{a_{1g}}(\text{cm}^{-1})$, and minimum-to-minimum energy differences $T_e(\text{cm}^{-1})$ of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters embedded in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. The lowest states with a main character of the configurations $4f^n$, $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$, and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ and maximum spin quantum number S are shown. The baricenter entries correspond to weighted averages of the two latter states [weights 3 for the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configurations and 2 for the $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ configurations]. The lowest states of the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configurations with S reduced in one unit are shown as well. (a) First level of high $4f^35d(e_g)^1$ character; it changes from 81% at $R=2.54 \text{ \AA}$ to 87% at $R=2.75 \text{ \AA}$. (b) This level has a 99% $4f^35d(e_g)^1$ character. (c) First level of high $4f^45d(e_g)^1$ character; it changes from 45% at $R=2.54 \text{ \AA}$ to 92% at $R=2.75 \text{ \AA}$. (d) This level has a 99% $4f^45d(e_g)^1$ character.

$(\text{CeCl}_6)^{3-}$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	$(\text{SmCl}_6)^{3-}$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
$4f^1-1^2A_{2u}$	2.687	306	0	$4f^5-1^6T_{1u}$	2.633	309	0
$5d(t_{2g})^1-1^2T_{2g}$	2.645	307	24 295	$4f^45d(t_{2g})^1-1^6T_{2g}$	2.594	308	53 775
$5d(e_g)^1-1^2E_g$	2.705	300	47 219	$4f^45d(t_{2g}, e_g)^1-9^6T_{1g}$ (c)	2.648	233	76 587
$5d^1(\text{baricenter})$	2.669	304	33 465	$4f^45d(e_g)^1-5^6A_{2g}$ (d)	2.653	304	92 050
				$4f^45d^1(\text{baricenter})$	2.616	278	62 890
				$4f^45d(t_{2g})^1-1^4T_{2g}$	2.594	311	58 007
$(\text{PrCl}_6)^{3-}$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	$(\text{EuCl}_6)^{3-}$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
$4f^2-1^3T_{1g}$	2.670	304	0	$4f^6-1^7T_{1g}$	2.635	314	0
$4f^15d(t_{2g})^1-1^3T_{1u}$	2.626	305	39 892	$4f^55d(t_{2g})^1-1^7A_{2u}$	2.597	313	63 759
$4f^15d(e_g)^1-4^3T_{1u}$	2.690	299	62 998	$4f^55d(e_g)^1-4^7A_{2u}$	2.655	306	85 746
$4f^15d^1(\text{baricenter})$	2.651	303	49 134	$4f^55d^1(\text{baricenter})$	2.620	310	72 586
$4f^15d(t_{2g})^1-1^1A_{1u}$	2.628	305	37 529	$4f^55d(t_{2g})^1-1^5A_{2u}$	2.598	315	67 592
$(\text{NdCl}_6)^{3-}$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	$(\text{GdCl}_6)^{3-}$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
$4f^3-1^4A_{1u}$	2.660	307	0	$4f^7-1^8A_{1u}$	2.611	315	0
$4f^25d(t_{2g})^1-1^4E_g$	2.616	307	49 528	$4f^65d(t_{2g})^1-1^8T_{2g}$	2.573	316	78 283
$4f^25d(e_g)^1-3^4A_{1g}$	2.679	302	73 422	$4f^65d(e_g)^1-3^8T_{2g}$	2.632	308	100 949
$4f^25d^1(\text{baricenter})$	2.641	305	59 086	$4f^65d^1(\text{baricenter})$	2.597	313	87 349
$4f^25d(t_{2g})^1-1^2T_{1g}$	2.623	310	49 497	$4f^65d(t_{2g})^1-1^6T_{1g}$	2.564	317	80 868
$(\text{PmCl}_6)^{3-}$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e	$(\text{TbCl}_6)^{3-}$	R_e	$\omega_{a_{1g}}$	T_e
$4f^4-1^5A_{1g}$	2.646	308	0	$4f^8-1^7A_{2g}$	2.597	312	0
$4f^35d(t_{2g})^1-1^5T_{1u}$	2.600	312	52 489	$4f^75d(t_{2g})^1-1^9T_{2g}$	2.568	317	28 302
$4f^35d(t_{2g}, e_g)^1-8^5E_u$ (a)	2.658	283	76 960	$4f^75d(e_g)^1-1^9E_u$	2.624	305	48 963
$4f^35d(e_g)^1-5^5A_{2u}$ (b)	2.663	301	91 190	$4f^75d^1(\text{baricenter})$	2.590	310	36 566
$4f^35d^1(\text{baricenter})$	2.623	300	62 277	$4f^75d(t_{2g})^1-1^7T_{2u}$	2.562	319	33 902
$4f^35d(t_{2g})^1-1^3T_{1u}$	2.605	310	55 265				

fects are large enough so as to make the final bond lengths to be longer in these states than in the $4f^n$ ones.

The breathing mode vibrational frequencies in Table III show, in general, a very little change upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitation and a small decrease upon $4f \rightarrow 5d(e_g)$ excitation. In the cases of $(\text{PmCl}_6)^{3-}$ and $(\text{SmCl}_6)^{3-}$, the start of the $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ manifold coincides in energy with a significant number of states of the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configuration; this results in a very large mixing of the two types of configurations, which depends very much on the Ln-Cl distance. As a result, the energy curves of the first states with a high character $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ are far from harmonic and the reported vibrational frequencies of the states 8^5E_u of $(\text{PmCl}_6)^{3-}$ and 9^6T_{1g} of $(\text{SmCl}_6)^{3-}$ are abnormally small and have a limited meaning. In order to show the effect of a $4f \rightarrow 5d(e_g)$ excitation on the vibrational frequencies of $(\text{PmCl}_6)^{3-}$ and $(\text{SmCl}_6)^{3-}$, we include in Table III the results on the states with a clearly dominant $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ character. They show the small decrease of vibrational frequency upon $4f \rightarrow 5d(e_g)$ excitation.

There are a few experimental data on breathing mode

vibrational frequencies of $4f^{n-1}5d^1$ levels of $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ moieties in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ in the literature. For $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{CeCl}_6)^{3-}$ in the $5d(t_{2g})^1-2^2T_{2g}$ Γ_{8g} level, the value of $299 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ has been reported,⁸ which does not differ from the $4f^1$ ground configuration values in more than 1 cm^{-1} [$300 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ in $1^1\Gamma_{8u}$, $298 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ in $1^1\Gamma_{7u}$, and 299 cm^{-1} in $2^1\Gamma_{8u}$ and $2^1\Gamma_{7u}$ (Ref. 8)]. Our spin-orbit-free result in $5d(t_{2g})^1-2^2T_{2g}$, 307 cm^{-1} , is not far from the experiment and the fact that the $4f^1$ and $5d(t_{2g})^1$ configurations have an almost equal vibrational frequency is properly reproduced. For $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{TbCl}_6)^{3-}$ in its high-spin $4f^75d(t_{2g})^1-9^9D \Gamma_{4u}$ and low-spin $4f^75d(t_{2g})^1-7^7D \Gamma_{4u}$ levels, the respective values of 297 ± 2 and 298 cm^{-1} have been reported.⁵⁰ The value in its ground $4f^8$ configuration has not been measured, but 290 cm^{-1} is the known frequency in *neat* $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6:(\text{TbCl}_6)^{3-}$,⁵⁰ which has $298 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ in the high-spin excited state, and a similar value can be assumed in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{TbCl}_6)^{3-}$. Our spin-orbit-free results in this case (312 cm^{-1} in the ground state and 317 and 319 cm^{-1} in the high-spin and low-spin excited states) are again not far from the experiment. The facts that the frequency suffers a

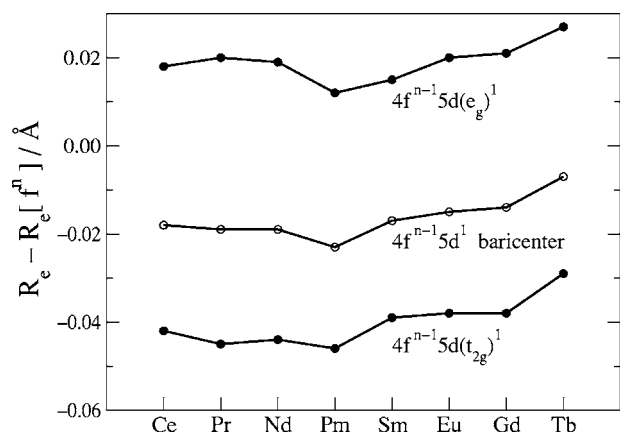


FIG. 2. Bond-length changes upon excitation from the lowest states of the $4f^n$ configurations to the lowest states of the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ configurations and their baricenters. MS-CASPT2 calculations.

small increase in the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitation and that it is almost equal in the high- and low-spin levels (slightly larger in the latter) are reproduced by the calculations. Looking at the results on Tb^{3+} and Ce^{3+} together, it is clear that the present calculations tend to overestimate the vibrational frequencies around 5%.

The minimum-to-minimum excitation energies from the ground state, T_e , grow from Ce^{3+} to Gd^{3+} and drop in Tb^{3+} , immediately after the half-filled $4f$ shell. This is so for all the absorption transitions shown: to the high-spin $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ states (spin allowed from Ce^{3+} to Gd^{3+} and spin forbidden for Tb^{3+}) and to the low-spin $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ states (spin forbidden from Ce^{3+} to Gd^{3+} and spin allowed for Tb^{3+}). As we will see, several reasons make the variations of these transitions of the doped ions across the lanthanide series to be dominated by the variations of the free ions.

Firstly, the interplay between the $4f$ - $5d$ Coulomb and exchange interactions and symmetry restrictions that is responsible for the relative stability of high-spin and low-spin states does not seem to be very different in the free ions and in the doped ions, in spite of the fact that the $5d$ orbitals are very external and suffer the effects of the ligands strongly. This is clearly seen in Fig. 3, which shows the difference in total energies between the most stable low-spin (LS) and high-spin (HS) states of the $4f^{n-1}5d^1$ configurations (free ions) and $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configurations (doped ions). The largest difference between these effects from Pr^{3+} to Tb^{3+} amounts around 7000 cm^{-1} and their impact on the variation of the transitions across the series should be small.

Secondly, the ligand field effects on the transitions are very much constant across the series. This can be seen in Fig. 3, where the difference between the energies of the lowest high-spin states of the $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ and $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configurations is shown. The largest difference across the series is 4000 cm^{-1} . It is interesting to remark that the very high energy of the states of the $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ configurations makes difficult their measurement in spectroscopical experiments, this resulting in a lack of experimental values of $5d$ ligand field parameters for the lanthanide series. In these circumstances, it is a common practice to transfer experimental 10 Dq crystal-field parameters from Ce^{3+} ions to other lan-

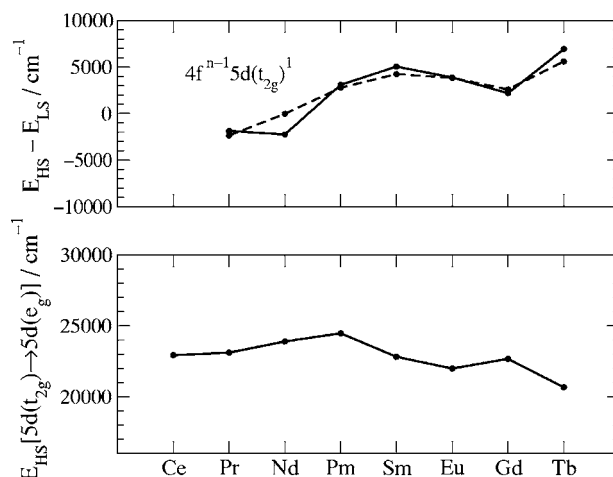


FIG. 3. Above: energy differences between the most stable low-spin (LS) and high-spin (HS) states of the $4f^{n-1}5d^1$ configurations of Ln^{3+} free ions (dashed line) and of the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configurations of Ln^{3+} ions doped in Cs_2NaYCl_6 (full line). The HS states have a maximum spin quantum number S ; the LS states have $S-1$. Below: energy differences between the lowest HS states of the $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ and $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configurations of Ln^{3+} doped in Cs_2NaYCl_6 . All numbers correspond to MS-CASPT2 calculations.

thanide ions²⁶ and, as a matter of fact, to actinide ions,²⁷ on the assumption that they would not change very much across the series. The present *ab initio* calculations provide a support for this practice within the lanthanide series.

Finally, the stabilization of the $4f^{n-1}5d^1$ baricenter states of the Ln^{3+} ions doped in Cs_2NaYCl_6 with respect to the $4f^{n-1}5d^1$ states of the free ions (taking as a reference the ground $4f^n$ states in all cases), which is shown in Fig. 4 together with the reduction experienced by the lowest $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ transitions with respect to that of the free ions, is also quite constant across the series. This stabilization or, in other words, the reduction experienced by the $4f \rightarrow 5d$ (baricenter) excitation of a Ln^{3+} free ion when it is introduced in a solid host, has been observed and analyzed by Dorenbos¹⁹⁻²³ in a large number of crystals containing Ce^{3+}

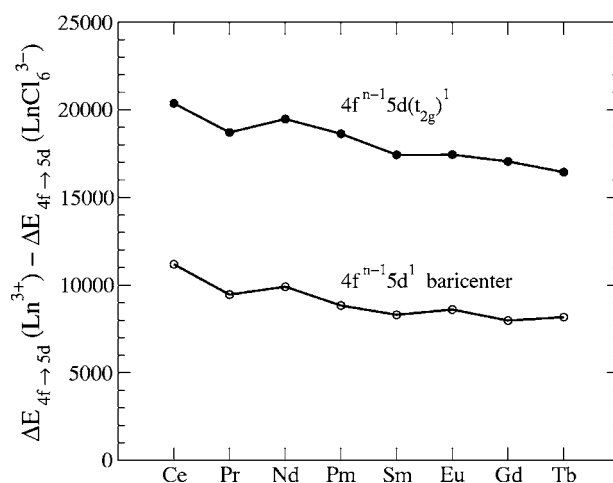


FIG. 4. Reduction experienced by the $4f \rightarrow 5d$ transition energies of the Ln^{3+} free ions when they are doped in the chloroelpasolite Cs_2NaYCl_6 . Open circles: transitions to the $4f^{n-1}5d^1$ baricenters. Full circles: transitions to the lowest states with a maximum spin of the $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ configurations. MS-CASPT2 calculations.

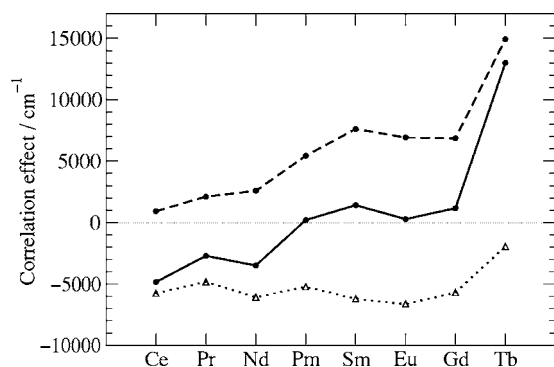


FIG. 5. Effects of dynamic correlation on the spin-allowed $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ transition energies of Ln^{3+} ions doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ (full line), and on the spin-allowed $4f \rightarrow 5d$ transition energies of Ln^{3+} free ions (dashed line), calculated as the difference between MS-CASPT2 and CASSCF results. Dotted line: ligand correlation effects estimated as the difference between the two lines above.

and Pr^{3+} , some containing Nd^{3+} , and a few containing Sm^{3+} and Eu^{3+} . Adopting reasonable assumptions, as that of using a common value of the crystal-field splitting for all the ions, he found the stabilization of the $5d$ baricenter to be very similar for all the ions in a given host.

Since the previous effects are rather constant, specially the $5d$ baricenter stabilizations and the crystal-field splittings, it is not strange that the variations of the $4f \rightarrow 5d$ transitions of the Ln^{3+} ions doped in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ across the series resemble very much that of the free ions. The latter, as we justified above, is dominated by the variation across the series of the $4f$ -ionization potentials. The results for the high-spin $4f^n-15d^1$ baricenter states are shown in Table III and Fig. 1, where they are plotted together with free-ion transitions and ionization potentials.

Let us come back to the stabilizations of the $4f \rightarrow 5d$ transitions when the ions are introduced in a solid. Bettinelli and Morcorgé⁷ suggested that they can be rationalized on the basis of a model proposed by Judd²⁴ and Morrison,²⁵ according to which this effect is dominated by the instantaneous interaction between the lanthanide's electron that is excited and the induced dipole moments on the ligands, which is different for $4f$ and $5d$ electrons due to their very different radial extensions. Consequently, the ligand polarizability is a key parameter of the model. This model has been successfully exploited by Dorenbos.^{19–23} It is interesting to look at this interaction from the point of view of an *ab initio* calculation, where it can be associated with the dynamic correlation effects on the $4f \rightarrow 5d$ transitions brought about by the ligands. We can compute it approximately in the following way. First, we compute the dynamic correlation effects on the $4f \rightarrow 5d$ transitions of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters embedded in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, as the difference between the MS-CASPT2 results and the CASSCF results; then, we subtract from them the dynamic correlation effects on the $4f \rightarrow 5d$ transitions of the free ions computed in the same way. The result is the ligand effects on dynamic correlation, on the assumption of additivity of ion and ligand correlation effects. The results are presented in Fig. 5. We can observe that the ligand correlation effects stabilize the $4f \rightarrow 5d$ transitions and they do it in a rather constant way across the series. However, this

stabilization roughly amounts around 6000 cm^{-1} , which is only two-thirds of the full stabilization experienced by the baricenter (around 9000 cm^{-1} , see Fig. 4). The remaining 3000 cm^{-1} must be due to other effects that are included in the calculations and change from the free ions to the embedded clusters, namely, orbital relaxation, charge transfer, and covalent effects, which are notably different in the $5d$ and $4f$ orbitals. A more detailed knowledge on the relative importance of these would require CSOV analyses.

It is also interesting to see in Fig. 5 that the correlation effects on the $4f \rightarrow 5d$ transitions are negative in the first ions of the lanthanide series, almost negligible from Pm^{3+} to Gd^{3+} , and become positive later. This is a consequence of the combination of an ion correlation effect that is always positive and grows with Z , and a ligand correlation effect that is negative and only slightly variable with Z . This is understood having in mind that these are excitations of one electron from inner, compact $4f$ orbitals, which lie inside the $5s^2$ and $5p^6$ closed shells, to outer $5d$ orbitals, much more exposed to the ligands. So, *ion* correlation stabilizes more a $4f$ - $4f$ pair than a $4f$ - $5d$ pair, and, in consequence, its stabilization of the states of the $4f^n$ configuration must be larger than that of the states of the $4f^{n-1}5d^1$ configuration, resulting in a positive contribution to the $4f \rightarrow 5d$ transitions. Besides, this effect must increase with the number of electrons $4f$. Parallely, *ligand* correlation stabilizes the $5d$ -ligand pairs and, at the same time, its effect on a $4f$ -ligand pair should be very small, because $4f$ orbitals and ligand orbitals are in different regions of real space, so resulting in a negative contribution to the $4f \rightarrow 5d$ transitions. This effect does not depend much on Z because the extension of the $5d$ orbitals and the bond lengths do not change much across the series.

Our results on the vertical absorption and emission transitions, and the corresponding Stokes shifts, are shown in Table IV. The computed transition energies cannot be directly compared with the experiments because they are spin-orbit-free. In *ab initio* calculations, spin-orbit effects are known to increase the first $4f \rightarrow 5d$ absorption in Ce^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ around 1000 cm^{-1} ,⁸ but it would be difficult to quantify now these effects in other ions. Spin-orbit *ab initio* calculations on these systems are under way in our laboratory. However, the Stokes shifts are not expected to depend significantly on spin-orbit coupling in the cases under study, because they depend on the bond lengths and vibrational frequencies, if the vibronic couplings are not very important, and spin-orbit coupling has only very minor effects on these properties. To illustrate this, let us remark that simple geometry arguments lead to the conclusion that the Stokes shift between two harmonic energy curves with an identical curvature or force constant, k , and different equilibrium distances, R_e and R'_e , is given by $\Delta E_{\text{Stokes}} = k(R_e - R'_e)^2$. All Stokes shifts in Table IV are very close, as a consequence of the fact that all vibrational frequencies (and force constants) on the one hand and all bond-length shifts on the other, are also very similar. Roughly speaking, we should expect the Stokes shifts to be proportional to the squares of the bond-length shifts and this is observed in our results. The slightly larger absolute value of the bond-length change upon excitation found in Pm^{3+} and the slightly smaller value found in

TABLE IV. MS-CASPT2 minimum-to-minimum absorption transitions (T_e), vertical absorption and emission transitions ($\Delta E_{\text{absorption}}$ and $\Delta E_{\text{emission}}$), and Stokes shifts ($\Delta E_{\text{absorption}} - \Delta E_{\text{emission}}$). All energies in cm^{-1} .

Ln^{3+}	Transition	T_e	$\Delta E_{\text{absorption}}$	$\Delta E_{\text{emission}}$	Stokes shift
Ce^{3+}	$4f^{1-2}A_{2u} \rightarrow 5d^{1-2}T_{2g}$	24 300	24 790	23 770	1020
Pr^{3+}	$4f^{2-3}T_{1g} \rightarrow 4f^1 5d(t_{2g})^{1-3}T_{1u}$	39 890	40 450	39 310	1140
	$4f^{2-3}T_{1g} \rightarrow 4f^1 5d(t_{2g})^{1-1}A_{1u}$	37 530	38 030	37 000	1030
Nd^{3+}	$4f^{3-4}A_{1u} \rightarrow 4f^2 5d(t_{2g})^{1-4}E_g$	49 530	50 090	48 940	1150
	$4f^{3-4}A_{1u} \rightarrow 4f^2 5d(t_{2g})^{1-2}T_{1g}$	49 500	49 910	49 070	840
Pm^{3+}	$4f^{4-5}A_{1g} \rightarrow 4f^3 5d(t_{2g})^{1-5}T_{1u}$	52 490	53 090	51 830	1260
	$4f^{4-5}A_{1g} \rightarrow 4f^3 5d(t_{2g})^{1-3}T_{1u}$	55 270	55 770	54 750	1020
Sm^{3+}	$4f^{5-6}T_{1u} \rightarrow 4f^4 5d(t_{2g})^{1-6}T_{2g}$	53 780	54 320	53 290	1030
	$4f^{5-6}T_{1u} \rightarrow 4f^4 5d(t_{2g})^{1-4}T_{2g}$	58 010	58 480	57 500	980
Eu^{3+}	$4f^{6-7}T_{1g} \rightarrow 4f^5 5d(t_{2g})^{1-7}A_{2u}$	63 760	64 190	63 290	900
	$4f^{6-7}T_{1g} \rightarrow 4f^5 5d(t_{2g})^{1-5}A_{2u}$	67 590	67 990	67 160	830
Gd^{3+}	$4f^{7-8}A_{1u} \rightarrow 4f^6 5d(t_{2g})^{1-8}T_{2g}$	78 280	78 850	77 950	900
	$4f^{7-8}A_{1u} \rightarrow 4f^6 5d(t_{2g})^{1-6}T_{1g}$	80 870	81 450	80 180	1270
Tb^{3+}	$4f^{8-7}A_{2g} \rightarrow 4f^7 5d(t_{2g})^{1-9}T_{2u}$	28 300	28 740	28 190	550
	$4f^{8-7}A_{2g} \rightarrow 4f^7 5d(t_{2g})^{1-7}T_{2u}$	33 900	34 240	33 530	710

Tb^{3+} are also seen in the Stokes shifts. The ratio between the squares of the bond-length change upon excitation of Ce^{3+} and Tb^{3+} , which is 2, is also seen in their respective Stokes shifts.

A few experimental data on Stokes shifts of these materials exist. The measurements of Tanner *et al.*⁸ on the 10 K absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ have shown the maximum of the ${}^2F_{5/2}\Gamma_{7u} \rightarrow {}^2T_{2g}\Gamma_{7g}$ band around $28\,800\text{ cm}^{-1}$ and its corresponding emission around $27\,200\text{ cm}^{-1}$; this gives a Stokes shift of around 1600 cm^{-1} , which is underestimated by our result of 1020 cm^{-1} . This result is consistent with the experimental estimate of 0.050 \AA for the absolute value of the bond-length change that accompanies this transition⁸ and our calculation of -0.042 \AA . In the case of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$, the 77 K emission spectrum of Laroche *et al.*⁵³ shows four bands with the lowest one extending from $37\,000$ to $39\,000\text{ cm}^{-1}$, with its maximum at approximately $38\,000\text{ cm}^{-1}$; their absorption spectrum shows a big intense band with multiple origins starting at $38\,500\text{ cm}^{-1}$ and ending at $45\,000\text{ cm}^{-1}$, so that, although it is not absolutely clear in Ref. 53, it is reasonable to assume that the first absorption band maximum is around $40\,000\text{ cm}^{-1}$; this would give an estimated Stokes shift of around 2000 cm^{-1} if the absorption and emission corresponded to the same electronic transition; but, in the $f^2 \rightarrow f^1 d(t_{2g})^{1-1}$ case, the first electric dipole-allowed absorption may not coincide with the first allowed emission [these are $f^2-A_{1g} \rightarrow f^1 d(t_{2g})^{1-1}T_{1u}$ and $f^1 d(t_{2g})^{1-1}E_u \rightarrow f^2-T_{1g}$ in $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ (Ref. 15)], which would give a true Stokes shift smaller than 2000 cm^{-1} . Our value of 1140 cm^{-1} probably means an underestimation, which must be the consequence of the underestimation of the bond-length distortion produced by the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ electronic transition. Ning *et al.*⁵⁰ have measured the 10 K $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tb}^{3+}$. They found a spin-allowed band starting at $41\,380\text{ cm}^{-1}$ and ending at approximately $43\,000\text{ cm}^{-1}$, with its maximum around $41\,700\text{ cm}^{-1}$, and a spin-forbidden band extending from $34\,330$ to $36\,800\text{ cm}^{-1}$, with its maximum around $35\,000\text{ cm}^{-1}$. The difference

between these two maxima, 6700 cm^{-1} , is not far from our calculation of 5500 cm^{-1} , having in mind that the spin-orbit coupling will be different, in principle, in the $4f^7 5d(t_{2g})^{1-9}T_{2u}$ and $4f^7 5d(t_{2g})^{1-7}T_{2u}$ states. We are not aware of any report on the $5d(t_{2g}) \rightarrow 4f$ emission spectrum of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tb}^{3+}$. According to our results and assuming that they underestimate the Stokes shift as in Ce^{3+} and Pr^{3+} , we can predict the spin-allowed and the spin-forbidden emission to originate, respectively, at $1100\text{--}1200$ and $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ above the corresponding absorptions.

IV. CONCLUSIONS

AIMP MS-CASPT2 calculations have been performed on the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Tb) embedded in cubic $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, in an attempt to contribute from the point of view of *ab initio* calculations to a comprehensive understanding of the $4f \rightarrow 5d$ excitations of lanthanide ions in crystals. Reliable data are provided on the bond lengths and breathing mode harmonic vibrational frequencies of the defects in $4f^{n-1}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{n-1}5d(e_g)^1$ configurations, and on their changes upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ excitations. Vibrational frequencies seem to be 5% overestimated and they experience very small changes in the excitations. Bond-length shortening upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitation and lengthening upon $4f \rightarrow 5d(e_g)$ excitation are found in all cases. The effect of the ligand field on the excitations is found to be very constant in the series and the variation of the excitations of the ions in the solid host across the lanthanide series resembles very much that of the free ions, which is governed by the $4f$ -ionization potential of the Ln^{3+} ions. The depression of the $4f \rightarrow 5d(\text{baricenter})$ transitions of the doped ions with respect to the $4f \rightarrow 5d$ transitions of the free ions is due to dynamic ligand correlation effects (two-thirds) and to the effects of orbital relaxation, charge transfer, and covalency (one-third); the depression of the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ transitions has the additional large contribution of the specific ligand field stabilization of the $5d(t_{2g})$ orbitals. Stokes shifts are computed as well. Their comparison with the scarce available

experimental data suggests the existence of a systematically small underestimation, which is a manifestation of systematically small underestimation of the bond-length change upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitation.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Professor Peter A. Tanner (City University of Hong Kong) for providing us with his results on $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tb}^{3+}$ prior to publication. This work was partly supported by a grant from Ministerio de Educación y Ciencia, Spain (Dirección General de Investigación BQU2002-01316). One of the authors (F.R.) acknowledges a fellowship from Ministerio de Educación y Ciencia, Spain (Beca de Proyecto BQU2002-01316).

- ¹J. Ehrlich, P. F. Moulton, and R. M. Osgood, Jr., *Opt. Lett.* **4**, 117 (1979).
- ²M. Nikl, *Phys. Status Solidi A* **178**, 595 (2000).
- ³V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, N. Y. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, T. V. Ouarova, and G. Zimmerer, *J. Lumin.* **87**, 1005 (2000).
- ⁴P. A. Tanner, C. S. K. Mak, and M. D. Faucher, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 309 (2001).
- ⁵I. Sokólska and S. Küick, *Chem. Phys.* **270**, 355 (2001).
- ⁶B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1965).
- ⁷M. Bettinelli and R. Moncorgé, *J. Lumin.* **92**, 287 (2001).
- ⁸P. A. Tanner, C. S. K. Mak, N. M. Edelstein, K. M. Murdoch, G. Liu, J. Huang, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13225 (2003).
- ⁹M. Marsman, J. Andriessen, and C. W. E. van Eijk, *Phys. Rev. B* **61**, 16477 (2000).
- ¹⁰P. Dorenbos, J. Andriessen, and C. W. E. van Eijk, *J. Solid State Chem.* **171**, 133 (2003).
- ¹¹Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **119**, 3785 (2003).
- ¹²B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **119**, 6143 (2003).
- ¹³Z. Barandiarán, N. M. Edelstein, B. Ordejón, F. Ruipérez, and L. Seijo, *J. Solid State Chem.* **178**, 464 (2005).
- ¹⁴L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **115**, 5554 (2001).
- ¹⁵Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **118**, 7439 (2003).
- ¹⁶L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 5335 (2003).
- ¹⁷Z. Barandiarán and L. Seijo, *Theor. Chem. Acc.* (in press).
- ¹⁸F. Ruipérez, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **122**, 234507 (2005).
- ¹⁹P. Dorenbos, *J. Lumin.* **87–89**, 970 (2000).
- ²⁰P. Dorenbos, *J. Lumin.* **91**, 91 (2000).
- ²¹P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* **62**, 15640 (2000).
- ²²P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* **62**, 15650 (2000).
- ²³P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* **64**, 125117 (2001).
- ²⁴B. R. Judd, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 242 (1977).
- ²⁵C. A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **72**, 1001 (1980).
- ²⁶P. A. Tanner, *Top. Curr. Chem.* **241**, 167 (2004).
- ²⁷M. Karbowiak, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3569 (2005).
- ²⁸L. R. Morss, M. Siegal, L. Stenger, and N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **9**, 1771 (1970).
- ²⁹Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
- ³⁰L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- ³¹A. Al-Abdalla, Z. Barandiarán, L. Seijo, and R. Lindh, *J. Chem. Phys.* **108**, 2005 (1998).
- ³²C. Reber, H. U. Güdel, G. Meyer, T. Schleid, and C. A. Daul, *Inorg. Chem.* **28**, 3249 (1989).
- ³³B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).
- ³⁴K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- ³⁵K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- ³⁶J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- ³⁷A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 597 (1995).
- ³⁸B. O. Roos and K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 215 (1995).
- ³⁹S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiarán, and M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **86**, 2132 (1987).
- ⁴⁰Z. Barandiarán and L. Seijo, *Can. J. Chem.* **70**, 409 (1992).
- ⁴¹L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, *Mol. Phys.* **101**, 73 (2003).
- ⁴²T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977).
- ⁴³J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- ⁴⁴J. L. Pascual, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **98**, 9715 (1993).
- ⁴⁵W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, *Atomic Energy Levels-The Rare Earth Elements*, Natl. Bur. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. No. (U.S.) Circ. 60 (U.S. GPO, Washington, D. C., 1978).
- ⁴⁶X. Cao and M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 489 (2001).
- ⁴⁷C. W. Thiel, Y. Sun, and R. L. Cone, *J. Mod. Opt.* **49**, 2399 (2002).
- ⁴⁸J. Sugar and J. Reader, *J. Chem. Phys.* **59**, 2083 (1973).
- ⁴⁹L. Brewer, in *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, edited by S. P. Sinha (Reidel, Dordrecht, 1983), p. 17.
- ⁵⁰L. Ning, C. S. K. Mak, and P. A. Tanner, *Phys. Rev. B* **72**, 085127 (2005).
- ⁵¹P. S. Bagus, K. Hermann, and C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **80**, 4378 (1984).
- ⁵²C. W. Bauschlicher and P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **81**, 5889 (1984).
- ⁵³M. Laroche, M. Bettinelli, S. Girard, and R. Moncorgé, *Chem. Phys. Lett.* **311**, 167 (1999).

The $5f^3$ manifold of the free-ion U^{3+} : *Ab initio* calculations

Fernando Ruipérez^a, Björn O. Roos^b, Zoila Barandiarán^{c,d}, Luis Seijo^{c,d,*}

^a Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

^b Department of Theoretical Chemistry, Chemical Center, P.O. Box 124, S-221 00 Lund, Sweden

^c Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

^d Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received 10 October 2006; in final form 22 November 2006

Available online 1 December 2006

Abstract

The energy levels of the $5f^3$ manifold of the free-ion U^{3+} up to 30000 cm^{-1} are calculated with two well stabilized *ab initio* methods based on the two-component Hamiltonians of Cowan–Griffin–Wood–Boring and Douglas–Kroll–Hess. Although the corresponding experimental data do not exist, estimates made out of experiments on the $5f^3$ manifold of U^{3+} in solids are usually referred to as the experimental energies of U^{3+} in gas phase. On the basis of a discussion on the available data of f-element ions in gas phase and in solids and a discussion on the expected precision of the present calculations, we suggest that the $5f^3$ energy levels of free U^{3+} are higher than the estimates and lower than the present *ab initio* calculations.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The complexities inherent to the spectroscopy of isolated f-element atoms and ions are extraordinary because of the great experimental difficulties and the difficulties in the assignment and interpretation of the enormous number of levels [1]. This is worse in the case of actinides because of the additional limitations encountered by the experimental work with these elements [1]. As a matter of fact, a complete or quasicomplete experimental knowledge of the levels of the $4f^N$ and $5f^N$ ($N > 1$) manifolds of free lanthanide or actinide ions exists only for a few of them [2]. In the case of trivalent ions, which may be easily stabilized in solids and are the subject of numerous studies, this is so only for Pr^{3+} in either the lanthanide or actinide series [3,2].

On the other hand, the knowledge of the low energy levels of free lanthanide and actinide ions is important because they are necessary for discussions on the spectroscopy and the chemistry of f-elements in molecules and sol-

ids. In order to solve this problem, many of these free-ion levels have been extrapolated from the spectra of the ions doped in solids [2,4,5]. These are the levels that very often are referred to as ‘experimental’ free-ion levels.

In these circumstances, it is clearly interesting to perform *ab initio* calculations that can provide an independent knowledge of the $4f^N$ and $5f^N$ low energy levels of free lanthanide and actinide ions. These are very demanding calculations because of relativity, but specially because of correlation and the large number of open-shells and electronic states involved. At this point, we are only aware of *ab initio* calculations on the $4f^2$ manifold of free Pr^{3+} (Ref. [6]) and the $5f^2$ manifold of free U^{4+} (Refs. [6,7]).

In this Letter, we present the results of two-component relativistic *ab initio* calculations on the energies of the levels of the $5f^3$ manifold of the free-ion U^{3+} up to 30000 cm^{-1} . U^{3+} is among the most studied single actinide ions in compounds and solutions and the complicated manifold of states of its most stable configuration, $5f^3$, has been the subject of numerous spectroscopic studies in solid solutions [9,8,10]. The only data available in the literature on the energies of the free-ion levels is the estimation made by Carnall and Crosswhite [4,5] up to 15000 cm^{-1} , out of a

* Corresponding author. Address: Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain.

E-mail address: luis.seijo@uam.es (L. Seijo).

Crystal Field Theory analysis of spectroscopic data of U^{3+} doped in solid $LaCl_3$ [2]. Nine lines between 21 190 and 27 079 cm^{-1} have been attributed by Berg et al. [11] to free U^{3+} without further interpretation.

2. Method and details of the calculations

The energy levels of the $5f^3$ manifold of the free-ion U^{3+} have been calculated using two different theoretical methods, in order to help estimating the quality of the results. Both of them use two-component relativistic Hamiltonians and handle the simultaneous inclusion of spin–orbit coupling effects and dynamic correlation with two-step procedures.

In the first method, the chosen Hamiltonian was the Cowan–Griffin–Wood–Boring [12,13] based *ab initio* model potential Hamiltonian (CGWB-AIMP) [14–16], which is an effective core potential (ECP) Hamiltonian; a [Xe,4f] frozen-core and 5d,6s,6p,5f,6d,7s valence partition was adopted.

In a first, spin–orbit free step, state-average complete-active-space self-consistent-field (SA-CASSCF) calculations [17–19] were performed, followed by multi-state second order perturbation theory calculations based on the CAS reference (MS-CASPT2) [20–23]. Working symmetry was D_{2h} , which allowed for the calculation of a larger number of states at the cost of a certain amount of broken symmetry solutions; the associated splitting of the atomic terms was of the order of a few hundred cm^{-1} . In the MS-CASPT2, the inner valence electrons 5d, 6s, and 6p were correlated in addition to the open-shell. Complete active spaces $[5f]^3$ and $[5f,6d,7s]^3$ were explored in order to see the importance of the excited 6d and 7s orbitals in the intermediate oxidation state U^{3+} , which lies between higher oxidation states like U^{4+} , where 6d and 7s can be safely removed from the active space, and lower oxidation states where they must be included in it. In the CAS $[5f]^3$ and CAS $[5f,6d,7s]^3$, the state-average energies of all the states of the $5f^3$ configuration were minimized. In the latter CAS, a state-average with relative weights of 10 for the

Table 1
Energy levels (cm^{-1}) of the $5f^3$ configuration of U^{3+} relative to $^4I_{9/2}$

J	Main term	U^{3+} in solids ^a			U^{3+} in gas phase		
		Chloride	Bromide	Iodide	Estimated ^b	CGWB-AIMP	DK-AE
9/2	4I	0	0	0	0	0	0
11/2	4I	4258	4269	4276	4265	4627	4990
3/2	4F	6767	6759	6698	6776	8044	7292
13/2	4I	7983	8003	8017	8024	8711	9415
9/2	$^2H, ^1^2G$	9244	9274	9261	9375	10128	9802
5/2	4F	9680	9662	9586	9599	11122	11003
3/2	4S	10606	10668	10668	10865	12030	11279
5/2	4G	10877	10903	10860	10929	13413	13794
15/2	4I	11239	11205	11169	11392	12344	13144
7/2	$^4F, ^1^2G$	11582	11545	11490	11211	12622	12334
7/2	4G	13038	13021	12912	12977	15441	15374
9/2	4F	14373	14386	–	14359	16005	16024
11/2	$^1^2H$				15259	16625	16814
3/2	$^1^2D, ^4S, ^2P$				15537	18306	17858
13/2	2K				15872	17891	19038
7/2	$^1^2G, ^4G$					18597	18490
1/2	2P					19181	18122
9/2	4G					19563	19149
5/2	$^1^2D, ^2^2D, ^4D$					20547	21531
15/2	$^2K, ^2L$					21351	24537
3/2	$^4D, ^2^2D$					22285	
11/2	$^4G, ^2^2H$					22346	
5/2	$^1^2D, ^4D$					22804	
9/2	$^1^2G, ^4F$					23567	
11/2	$^2I, ^4G$					24936	
1/2	4D					25299	
3/2	$^2P, ^1^2D$					26265	
7/2	4D					27181	
13/2	2I					28137	
9/2	$^2^2H$					28211	
15/2	$^2L, ^2K$					28513	
5/2	$^1^2F, ^4D$					29568	
17/2	2L					30064	

^a Baricenters of the experimental levels due to the crystal field splitting in K_2LaCl_5 , K_2LaBr_5 , and K_2LaI_5 (Ref. [8]).

^b These energies are usually referred to as the experimental energies of free U^{3+} ; they have been estimated by Carnall and Crosswhite (Ref. [4]) by extrapolation to the gas phase of spectroscopic data of U^{3+} in $LaCl_3$ (Ref. [2]).

5f³ configurations and 1 for the 5f¹6d², 5f¹6d¹7s¹, and 5f¹7s² configurations was also minimized; this was done in order to check the importance of variationally improving the 6d and 7s orbitals.

In a second step that included the spin–orbit coupling, the spin-free-state-shifted spin–orbit configuration interaction method (sfss-SOCI) [24] was used. The choice of CI space was the CAS multireference plus all single excitations from the 5f, 6d and 7s orbitals [25]. The spin-free-state-shifting operator included all spin doublets and quartets of the 5f³ configuration, which were shifted to their corresponding MS-CASPT2 values. These calculations were performed in the D'2h double group and used orbitals optimized at the SA-CASSCF level for the quartets with full atomic symmetry, so that the symmetry breaking at this step was negligible. The spin–orbit free calculations of the first step have been performed with MOLCAS [26] and the spin–orbit calculations of the second step with a modified version of COLUMBUS [27].

In the second method, the second-order Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian (DKH) [28,29] was used in all-electron (AE) calculations. SA-CASSCF/MS-CASPT2 calculations were performed in the first step. Complete active spaces [5f]³ and [6p,5f]⁹ were used in order to see the importance of the inner valence orbitals in the CAS. Thirty-five quartet states (⁴I, ⁴F, ⁴S, ⁴G, ⁴D) and 43 doublet states (²H, ²G, ²P, ²D, ²K) were calculated. In the second step, CASPT2-corrected restricted-active-space state-interaction with spin–orbit coupling (RASSI-SO) [30] was done, with inclusion of the interactions between all the quartets and doublets computed in the first step. All these calculations have been performed with MOLCAS [26].

In the CGWB-AIMP calculations we used a [Xe,4f] frozen-core AIMP and a (14s10p12d9f3g)/[6s4p5d4f2g] GAUSSIAN basis set from Ref. [31] (the 3g polarization Gaussian primitives were obtained by maximum radial overlap with the U 5f orbital), and the spin–orbit operator from Ref. [32]. In the DKH-AE calculations we used a (26s23p17d13f5g3h)/[9s8p6d4f2g1h] basis set from Ref. [33].

3. Results and discussion

We present the results of our calculations in the last two columns of Table 1, together with the values of Carnall and Crosswhite extrapolated from solid state data, which are usually cited as the experimental values (sixth column). The analysis of the term characters of the CGWB-AIMP calculations are shown in Table 2; the analysis of the DHK-AE calculations gives basically the same picture. In Fig. 1 we show the CGWB-AIMP results and the estimated levels of Carnall and Crosswhite in a way that facilitates the comparisons between them for each value of *J*. In Table 1 we include (third to fifth columns) the baricenters of the experimental levels of U³⁺ doped in the solids K₂LaCl₅, K₂LaBr₅, and K₂LaI₅ (Ref. [8]).

Table 2

Energies (in cm^{−1}, relative to the ⁴I_{9/2} ground state) and term characters (in percentage) of the levels of the 5f³ configuration of the free-ion U³⁺

Level	Energy	Term character						
<i>J</i> = 1/2								
		² P	⁴ D					
1	19 181	71.2	28.8					
2	25 299	28.8	71.2					
<i>J</i> = 3/2								
		⁴ F	⁴ S	² P	¹ ² D	⁴ D	² ² D	
1	8 044	65.2	3.2	6.8	21.2	0.6	2.9	
2	12 030	13.4	65.4	20.2	0.4	0.5	0.0	
3	18 306	16.0	23.1	17.7	23.4	11.3	8.5	
4	22 285	0.4	2.8	9.0	10.5	45.9	30.6	
5	26 265	4.6	4.3	31.2	27.0	14.5	18.4	
6	30 382	0.3	1.2	15.0	17.3	26.9	39.3	
<i>J</i> = 5/2								
	⁴ F	⁴ G	¹ ² D	⁴ D	² ² D	¹ ² F	² ² F	
1	11 122	79.9	6.1	10.0	0.0	0.1	3.8	0.0
2	13 413	8.4	82.0	0.5	0.5	1.0	7.5	0.1
3	20 547	5.5	3.8	35.3	23.1	26.5	5.6	0.1
4	22 804	5.0	1.3	51.9	30.7	7.3	3.8	0.0
5	29 568	0.2	5.3	1.8	33.4	6.3	52.9	0.0
6	34 742	1.0	1.5	1.0	11.9	58.5	25.1	1.0
7	54 410	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	0.7	98.5
<i>J</i> = 7/2								
	⁴ F	⁴ G	¹ ² G	⁴ D	¹ ² F	² ² G	² ² F	
1	12 622	53.2	4.6	41.1	0.0	1.1	0.0	0.0
2	15 441	25.5	60.2	11.6	0.1	2.5	0.2	0.0
3	18 597	20.2	31.8	46.3	0.1	1.5	0.0	0.0
4	27 181	0.1	0.7	0.3	90.7	6.9	0.4	0.9
5	35 089	0.8	2.0	0.8	7.7	82.8	5.0	0.9
6	39 648	0.1	0.5	0.0	0.1	3.8	87.7	7.7
7	52 291	0.0	0.1	0.0	1.3	1.4	6.6	90.4
<i>J</i> = 9/2								
	⁴ I	¹ ² H	⁴ F	⁴ G	¹ ² G	² ² H	² ² G	
1	0	82.8	15.6	0.1	0.2	1.2	0.1	0.0
2	10 128	13.3	40.0	10.0	5.0	31.6	0.0	0.0
3	16 005	2.9	25.4	62.3	0.8	7.4	0.8	0.3
4	19 563	0.6	9.1	1.1	85.5	0.6	2.2	0.9
5	23 567	0.5	8.2	25.5	2.5	52.1	11.0	0.2
6	28 211	0.0	1.6	0.6	5.7	7.0	79.8	5.1
7	38 805	0.0	0.0	0.3	0.2	0.1	5.9	93.4
<i>J</i> = 11/2								
	⁴ I	¹ ² H	⁴ G	² I	² ² H			
1	4 627	94.8	5.0	0.1	0.1	0.0		
2	16 625	4.4	75.4	16.5	3.0	0.6		
3	22 346	0.6	16.3	45.0	9.4	28.0		
4	24 936	0.1	0.6	30.0	60.3	8.9		
5	32 480	0.2	2.4	8.1	27.0	62.3		
<i>J</i> = 13/2								
	⁴ I	² K	² I					
1	8 711	94.5	4.8	0.7				
2	17 891	5.4	90.6	4.0				
3	28 137	0.1	4.6	95.2				
<i>J</i> = 15/2								
	⁴ I	² K	² L					
1	12 344	86.0	13.2	0.9				
2	21 351	12.3	57.2	30.5				
3	28 513	1.7	29.7	68.5				
<i>J</i> = 17/2								
	² L							
1	30 064	100.0						

The CGWB-AIMP results are shown.

It is clear from Table 1 and Fig. 1 that the theoretical levels and the levels extrapolated by Carnall and Crosswhite have the same basic patterns and order. The deviations of the ⁴I-related levels indicate that the two sets of theoretical spin–orbit splittings are slightly larger than

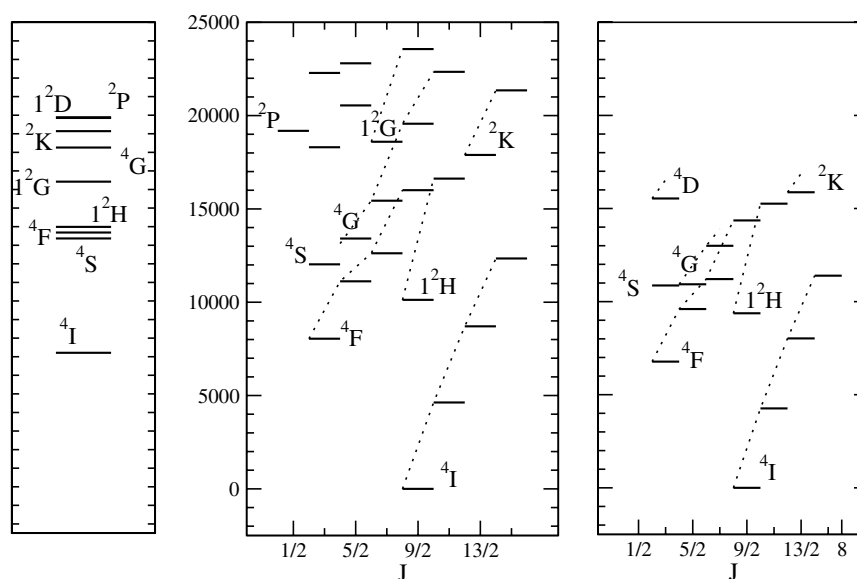


Fig. 1. Term and level energies of the $5f^3$ configuration of U^{3+} . Left: CGWB-AIMP calculated terms referred to 4I and shifted 7212 cm^{-1} , in order to make this term coincide with the Landé average of the 4I -dominant levels. Center: CGWB-AIMP calculated level energies referred to the $^4I_{9/2}$ ground state. Right: Level energies estimated by Carnall and Crosswhite (Ref. [4]) out of experimental data of U^{3+} doped in solids.

Carnall and Crosswhite's. The rest of the levels systematically appear at higher energies in the *ab initio* calculations. The deviations from the Carnall and Crosswhite's levels show the same features in the CGWB and DKH calculations. They lie between 750 and 1700 cm^{-1} higher with a few exceptions that are common to both methods: The two 4G -related levels ($J = 5/2, 7/2$), which appear between 2400 and 2800 cm^{-1} higher (their energy difference totally agrees in the CGWB calculation and there is a small disagreement in the DKH calculation, perhaps due to the lack of the contributions from 1^2F in the latter); the $J = 3/2$ level at 15537 cm^{-1} related to 1^2D and 4S , but not with a clear term character (Table 2), which appears 2880 cm^{-1} higher (CGWB) and 2300 cm^{-1} higher (DKH); and the $^2K_{13/2}$, which is 2000 cm^{-1} higher in the CGWB calculation (it is 3200 cm^{-1} higher in the DKH calculation, out of the line of the deviations in other states, but this is most probably due to the lack of the contributions from 2I in this calculation, which amounts 4% in CGWB).

Although it is difficult to judge at this point if the present *ab initio* calculations are more or less reliable than Carnall and Crosswhite's estimates from the data of U^{3+} in $LaCl_3$, we will discuss briefly this issue. According to Liu and Beitz [2], Pr^{3+} is the only example now available in either the lanthanide or actinide series for which a direct comparison between the effective Hamiltonian parameters of the free-ion and of the ion in a solid can be made. Such a comparison shows that the spin-orbit coupling constant of Pr^{3+} is 2% lower in $LaCl_3$ than in the free-ion; at the same time, the dominant $4f$ - $4f$ effective repulsion parameter is 4.6% lower in the solid than in the gas phase. Similar relative changes are estimated for Pu^{3+} (2.8% lower spin-orbit coupling constant and 2.7% lower repulsion), although the analysis is not so clear as in the case of

Pr^{3+} (Ref. [2]). On the other hand, we can see in Table 1 that the levels of free U^{3+} estimated by Carnall and Crosswhite are very similar to the baricenters of the related levels in solids, where they split under the effect of the crystal fields. If the changes experienced by Pr^{3+} and Pu^{3+} occur in U^{3+} , we should expect the transitions to be larger in the free-ion than in the three solid hosts of Table 1, with a general increment of 3–4% together with some irregularities due to the fact that the relative change is slightly different for the three repulsion parameters of the effective Hamiltonian [2]. In other words, it is suggested that the true energies should be slightly higher than Carnall and Crosswhite's estimates. If this is so, the energies calculated in this work would show a systematic overestimation which could average around 1000 cm^{-1} and would be in the line of previous, similar calculations on the $5f^2$ manifold of free U^{4+} (Ref. [7]), which showed systematic positive deviations with respect to the experimental energies of the order of 700 cm^{-1} .

In summary, on the basis of an analysis of spectral data of the $5f^3$ manifold of U^{3+} in solids in the light of previous comparisons between solid state data and gas phase data [2] and the present calculations (whose expected precision is estimated from previous comparisons with experiments in the $5f^2$ manifold of U^{4+} in gas phase [7]), we suggest that the $5f^3$ energy levels of free U^{3+} lie between the present *ab initio* calculations and the estimates of Carnall and Crosswhite, [4,5] which are usually referred to as the experimental energy levels.

Acknowledgements

This work was partly supported by a Grant from Ministerio de Educación y Ciencia, Spain (Dirección General

de Investigación CTQ2005–08550) and the Swedish Foundation for Strategic Research, SSF.

References

- [1] E.F. Worden, J. Blaise, M. Fred, N. Trautmann, J.-F. Wyart, The chemistry of the actinide and transactinide elements, in: J.J. Katz, L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger (Eds.), Springer, Amsterdam, 2006, pp. 1836–1892.
- [2] G. Liu, J.V. Beitz, The chemistry of the actinide and transactinide elements, in: J.J. Katz, L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger (Eds.), Springer, Amsterdam, 2006, pp. 2013–2111.
- [3] H.M. Crosswhite, G.H. Dieke, W.J. Carter, J. Chem. Phys. 43 (1965) 2047.
- [4] W.T. Carnall, H.M. Crosswhite, 1984, A.N.L. Report 84–90.
- [5] W.T. Carnall, J. Chem. Phys. 96 (1992) 8713.
- [6] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, Phys. Rev. A 51 (1995) 225.
- [7] Z. Barandiarán, L. Seijo, J. Chem. Phys. 118 (2003) 7439.
- [8] H.P. Andres, K. Krämer, H.U. Güdel, Phys. Rev. B 54 (1996) 3830.
- [9] H.M. Crosswhite, H. Crosswhite, W.T. Carnall, A.P. Paszek, J. Chem. Phys. 72 (1980) 5103.
- [10] M. Karbowiak, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 3569.
- [11] J.O. Berg, T.E. Christensen, P.W. Kidd, G.R. Neil, J.G. Conway, J. Opt. Soc. Am. 70 (1980) 716.
- [12] R.D. Cowan, D.C. Griffin, J. Opt. Soc. Am. 66 (1976) 1010.
- [13] J.H. Wood, A.M. Boring, Phys. Rev. B 18 (1978) 2701.
- [14] S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiarán, M. Klobukowski, J. Chem. Phys. 86 (1987) 2132.
- [15] Z. Barandiarán, L. Seijo, Can. J. Chem. 70 (1992) 409.
- [16] L. Seijo, J. Chem. Phys. 102 (1995) 8078.
- [17] B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, Chem. Phys. 48 (1980) 157.
- [18] P.E.M. Siegbahn, A. Heiberg, B.O. Roos, B. Levy, Phys. Scripta 21 (1980) 323.
- [19] P.E.M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, B.O. Roos, J. Chem. Phys. 74 (1981) 2384.
- [20] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5483.
- [21] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, J. Chem. Phys. 96 (1992) 1218.
- [22] A. Zaitsevskii, J.P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. 223 (1995) 597.
- [23] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, Chem. Phys. Lett. 288 (1998) 299.
- [24] R. Llugar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, L. Seijo, J. Chem. Phys. 105 (1996) 5321.
- [25] F. Rakowitz, M. Casarrubios, L. Seijo, C.M. Marian, J. Chem. Phys. 108 (1998) 7980.
- [26] G. Karlström et al., Comput. Mater. Sci. 28 (2003) 22.
- [27] COLUMBUS suite of programs, R.M. Pitzer (principal author). See: A.H.H. Chang and R.M. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 2500.
- [28] M. Douglas, N.M. Kroll, Ann. Phys. (NY) 82 (1974) 89.
- [29] B.A. Hess, Phys. Rev. A 33 (1986) 3742.
- [30] P.-A. Malmqvist, B.O. Roos, B. Schimmelpfennig, Chem. Phys. Lett. 357 (2002) 230.
- [31] L. Seijo, Z. Barandiarán, B. Ordejón, Mol. Phys. 101 (2003) 73.
- [32] L. Seijo, Z. Barandiarán, E. Harguindeguy, J. Chem. Phys. 114 (2001) 118.
- [33] B.O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P. -O-Widmark, Chem. Phys. Lett. 295–299 (2005) 409.